



# **DYNAMIQUES DE REMONTEE, DEGAZAGE ET ERUPTION DES MAGMAS BASALTIQUES RICHES EN VOLATILS: TRAÇAGE PAR LES INCLUSIONS VITREUSES ET MODELISATION DES PROCESSUS DANS LE CAS DE L'ETNA, 2000-2002.**

Nicolas Spilliaert

## **► To cite this version:**

Nicolas Spilliaert. DYNAMIQUES DE REMONTEE, DEGAZAGE ET ERUPTION DES MAGMAS BASALTIQUES RICHES EN VOLATILS: TRAÇAGE PAR LES INCLUSIONS VITREUSES ET MODELISATION DES PROCESSUS DANS LE CAS DE L'ETNA, 2000-2002.. Géochimie. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2006. Français. NNT : . tel-00011876

**HAL Id: tel-00011876**

**<https://theses.hal.science/tel-00011876>**

Submitted on 21 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE**  
**L'INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS**

Ecole Doctorale « Sciences de la Terre »  
Spécialité : Géochimie Fondamentale et Appliquée

présentée par

**Nicolas SPILLIAERT**

---

**DYNAMIQUES DE REMONTEE, DEGAZAGE ET ERUPTION DES  
MAGMAS BASALTIQUES RICHES EN VOLATILS :  
TRAÇAGE PAR LES INCLUSIONS VITREUSES ET MODELISATION  
DES PROCESSUS DANS LE CAS DE L'ETNA, 2000-2002.**

---

soutenue publiquement le 06 janvier 2006, devant le jury composé de :

**Patrick ALLARD**

Directeur de thèse

**Claude JAUPART**

Directeur de thèse

**Bernard MARTY**

Rapporteur

**Nicole MÉTRICH**

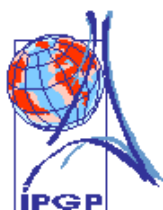
Encadrante CEA

**Massimo POMPILIO**

Rapporteur

**Laurent TURPIN**

Examineur



**Laboratoire de Dynamique des  
Systèmes Géologiques**  
Institut de Physique du Globe de Paris  
4, place Jussieu - 75252 Paris cedex 05

**Laboratoire Pierre Süe**  
CEA-CNRS  
CE-Saclay  
91191 Gif sur Yvette cedex





## Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à mieux comprendre les processus de dégazage magmatique et les dynamismes éruptifs associés, à travers l'étude des roches totales et surtout celle, systématique, des inclusions vitreuses piégées par les olivines des produits explosifs de l'Etna. L'étude a porté plus particulièrement sur les basaltes et trachybasaltes émis lors des éruptions de flanc de 2001 et de 2002-2003, indépendantes des conduits centraux, et lors de trois épisodes de fontaines de lave au cratère Sud-Est, en 2000.

Nous avons constitué une base de données complète sur les éléments majeurs et les constituants volatils dissous ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl et F) dans les magmas de l'Etna. Nous apportons des données nouvelles sur l'abondance en éléments volatils dissous (4%, dont une teneur en eau  $\geq 3,4\%$ ) dans le magma basaltique le plus primitif émis à l'Etna depuis 140 ans, et terme parental des trachybasaltes qui alimentent les éruptions actuelles du volcan. Nous proposons que l'évolution géochimique des magmas étnéens depuis 30 ans, résulte d'un mélange entre ce nouveau magma potassique et un terme trachybasaltique, mis en place dans les conduits avant les années 1970. L'analyse isotopique de l'eau et du soufre dissous dans les inclusions les plus primitives ( $\delta\text{D}$  entre -120 et -90; ‰;  $\delta^{34}\text{S} = +2,4 \pm 0,4$  ‰) conforte l'idée d'une source mantellique, de type OIB, peu affectée par la subduction ionienne toute proche, à l'encontre de certaines hypothèses préalablement formulées.

La détermination du  $\text{CO}_2$  et de l'eau dans les inclusions nous a permis (i) de contraindre les pressions de piégeage des liquides et d'exsolution du soufre, du chlore et du fluor, (ii) d'évaluer les profondeurs de transfert et de stockage du magma, (iii) de proposer un modèle d'évolution des rapports S/Cl et Cl/F dans la phase gazeuse dissoute et exsolvée en fonction de la pression, dans le cas des éruptions latérales et sommitales, et (iv) d'individualiser le rôle du globule de sulfure présent dans les magmas résidant superficiellement dans les conduits centraux.

Nous proposons ainsi que les éruptions de flanc en 2001 et 2002 résultent de la remontée et du dégazage, en système fermé, du magma basaltique à trachybasaltique, coexistant avec une phase gazeuse déjà exsolvée. Le magma le plus primitif, remonte d'une profondeur  $>10$  km (sous le niveau de la mer), et est extrudé lors des fontaines de laves. Le plus gros volume de laves produit dérive du transfert du magma trachybasaltique, légèrement plus différencié et stocké à  $5 \pm 1$  km. Lors de son stockage temporaire, ce magma s'appauvrit en eau, en se rééquilibrant avec une phase gazeuse riche en  $\text{CO}_2$ , d'origine profonde. La déshydratation partielle d'un magma, stocké dans les conduits, en relation avec un flux de gaz persistant, riche en  $\text{CO}_2$ , est probablement un processus fréquent à l'Etna et dans d'autres volcans basaltiques.

L'évolution modélisée des rapports S/Cl et Cl/F dans la phase gazeuse confirme un dégazage dominant en système fermé en 2001 et 2002. Les valeurs calculées des rapports molaires S/Cl des gaz à la surface de 5,4 à 3,7 et Cl/F de  $\sim 2$ , dépendent de la cinétique de dégazage syn-éruptif du chlore, et sont en parfait accord avec les mesures *in situ* effectuées par télédétection, au cours de la même période éruptive. Toute ségrégation de bulles de gaz en profondeur se traduit par des rapports S/Cl plus élevés dans la phase gazeuse. Ceci est également vérifié par la modélisation en système fermé du dégazage du magma stagnant superficiellement dans les conduits centraux et saturé vis-à-vis du globule de sulfure. La modélisation en pression de l'évolution de ce rapport permet donc de contraindre les profondeurs d'accumulation et de transfert différentiel des bulles. La valeur des rapports S/Cl et Cl/F dans les gaz ainsi que la nature des produits solides associés apportent de fortes contraintes sur les mécanismes à l'origine des fontaines de laves.

Enfin, l'activité de dégazage persistant aux cratères, impliquant une convection efficace dans les conduits, suggérerait la remontée de magma riche en éléments volatils jusqu'à de faibles profondeurs ( $\leq 1$  km sous les cratères), et le recyclage du magma dégazé, afin d'alimenter les flux gazeux excédentaires.

Notre modélisation offre ainsi un cadre général d'interprétation de la composition des émissions gazeuses, et contribue à une meilleure compréhension des processus de dégazage des magmas basaltiques, riches en éléments volatils, à l'Etna.



## Abstract

This study is aimed at better understanding magma degassing processes and associated eruptive dynamics through the study of the bulk rocks and mainly of olivine-hosted melt inclusions from explosive products of Mount Etna. We particularly focussed on the 2001 and 2002 flank eruptions that resulted from dyke intrusions, independent of the central conduits, and on three lava fountains at South-East summit crater, in 2000.

We acquired a complete data set on major elements and volatile contents ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl and F) of Etna magmas. We report new data on the amount of volatiles (4 wt%, among which  $\geq 3.4$  wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ) dissolved in the most primitive K-rich basaltic melt erupted at Mount Etna for the last 140 years. This basalt is actually the parental melt of the trachybasalts erupted during the recent volcanic activity. We also argue that the geochemical evolution of etnean lavas for the last 30 years, results from the mixing between the new K-rich melt and K-poorer trachybasalts, emplaced in the feeding system prior to 1970. Isotopic analysis of water and sulphur in the most primitive melt inclusions ( $\delta\text{D}$  between -120 and -90 ‰;  $\delta^{34}\text{S} = +2.4 \pm 0.4$  ‰) reinforces the idea of an OIB-type mantle source and contradicts the hypothesis of its contamination by fluids derived from the Ionian subduction, as previously suggested.

The systematic determination of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  contents of melt inclusions allow us (i) to provide constraints on melt entrapment and S, Cl and F initial exsolution pressures, (ii) to assess the depths of magma transfer and ponding, (iii) to propose a pressure-related model of the evolution of the dissolved and exsolved gas phase, and (iv) to evaluate the effect of the sulphide immiscible liquid on the sulphur degassing path.

We propose that the 2001 and 2002 flank eruptions were sustained by closed system ascent and degassing of basaltic to trachybasaltic magmas. The most primitive magmas rose from at least  $\sim 10$  km b.s.l. and sustained the powerful lava fountains that occurred in July 2001 and October 2002. Most of the lavas emitted in 2001 and 2002 derived from trachybasaltic magmas, ponding at  $5 \pm 1$  km b.s.l., that were partially dehydrated because of their flushing by a  $\text{CO}_2$ -rich gas phase of deep derivation. Such a process could be frequent at Etna and most likely at basaltic volcanoes.

The S/Cl molar ratio in the associated gas phase is computed to be of 5.4 and 3.7, depend on the degassing dynamics upon eruption. These calculated values and those of the Cl/F (2) and S/CF (9) ratios confirm a dominant closed system magma ascent and degassing mechanism. They are in good agreement with those directly measured by teledetection during the 2001 and 2002 flank eruptions. Furthermore, any gas/melt separation occurring at greater depth would result in higher S/Cl ratios in the gas phase. This also applies to magmas, already saturated with sulphide globule, that are stored at shallow depths in the central conduits and degas under closed system conditions. Therefore, the modelled evolution of S/Cl and Cl/F ratios, both in the melt and the gas phase, gives access to the depths of gas segregation. The S/Cl and Cl/F ratios in the gas emission at the surface, along with the chemistry of associated solid products, bring strong constraints on the different mechanisms at the origin of lava fountains.

Finally, steady state summit degassing, involving convective overturn in conduits, would imply ascent of volatile-rich magma until shallow depth ( $\leq 1$  km under the craters), and thus the drain-back of the shallow degassed magma, in order to supply the excess gas flux at Mt Etna.

As a whole, our modelling offers a general background to interpret gas emissions composition and so to better understand the different degassing processes that occur during the ascent of etnean volatile-rich basaltic melts.

## *Remerciements*

La première ascension du volcan sous la neige, le bruit des explosions (Stromboliennes, maintenant je le sais !) au loin dans le brouillard, l'arrivée en hélicoptère à quelques mètres seulement des cratères en pleine éruption... C'est généralement quand quelque chose se termine que l'on repense aux premiers instants... Que de chemin parcouru depuis et tant de personnes à remercier...

Je tiens donc à remercier en premier lieu le Commissariat à l'Energie Atomique pour avoir financé ce travail de recherche et à Stéphane Lequien pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Pierre Süe (LPS) afin de le réaliser.

Je voudrais ensuite remercier Nicole Métrich et Patrick Allard pour la confiance qu'ils m'ont accordée, en me confiant ce sujet de thèse. Le monde d'où je venais était bien loin de celui des volcans... qu'à cela ne tienne !!! Leur disponibilité et leur soutien permanents durant ces trois années m'ont permis de surmonter les épreuves et d'en être là où j'en suis aujourd'hui. Ma première vision de l'Etna, les longues heures passées en manips, les discussions - non moins longues - que nous avons eues ensemble, notamment pour la rédaction des publications, le savoir scientifique et technique qu'ils ont accepté de me transmettre..., pour tout cela et même encore plus, je les remercie.

Je souhaiterais également associer à ces remerciements Claude Jaupart qui a accepté de co-diriger cette thèse pour l'IPGP, ainsi que Bernard Marty et Massimo Pompilio pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je leur suis tout particulièrement reconnaissant pour avoir dû s'appliquer sur leurs rapports dans un si court laps de temps, à la veille des fêtes de fin d'année. Enfin, je remercie Laurent Turpin qui me fait l'honneur, d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier ceux sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir. En particulier, Alex Sobolev pour m'avoir accueilli au Max-Planck-Institut de Mayence à deux reprises. Les analyses de l'eau effectuées à la SIMS auront été déterminantes dans ce travail. Un grand merci à Etienne Deloule du CRPG de Nancy pour avoir accepté de collaborer avec nous sur les projets d'analyses isotopiques du soufre et de l'eau, ainsi que pour les nombreuses heures qu'il a bien voulu passer avec moi sur les réglages de la sonde. Ma reconnaissance va également à l'ensemble du Groupe Microsonde Nucléaire du Laboratoire Pierre Süe. Les nuits blanches passées sur le Centre de Saclay auront porté leurs fruits grâce à eux. Merci également à Louis Raimbault pour son implication dans l'obtention des données fluor dans le « bunker » de l'Ecole des Mines à Fontainebleau, et également à Michel Fialin et Frédéric Couffignal pour les nombreuses séances que nous avons passées ensemble à la microsonde électronique du Service Camparis de Jussieu. Enfin, je tiens à remercier l'Unité Volcanologie-Géochimie de l'INGV, à Catane, qui m'a permis d'accéder à l'Etna dans de bonnes conditions, et particulièrement Marco Neri qui a toujours été disponible pour échanger des données et pour compléter ma base bibliographique sur l'Etna.

Comment ne pas remercier ensuite ceux qui ont partagé ma vie pendant ces trois dernières années au LPS et qui d'une manière ou d'une autre, ont apporté leur pierre à l'édifice. En particulier, je souhaiterais remercier les autres membres du Groupe des Sciences de la Terre : Robert, Daniele, Jean-Louis, Michel, Dominique, Hélène et Charlotte. Une mention spéciale pour Olfa ma coloc' préférée, celle avec qui j'ai partagé ce magnifique petit bureau jaune (cafés, fous rires et chats inclus !). Merci également à Solenn, Anne-Marie (et surtout ses rêves), Eline, « Maman » Clarisse, Walter, Anne et Cynthia, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu être exceptionnelle. Un petit clin d'œil également à la dernière arrivée, Anne-Sophie. Merci pour la relecture et bon courage pour la suite !

Je souhaiterais également remercier Corinne Delaurent, ma directrice de DEA, qui m'a fait partager sa passion pour la chimie analytique. Son amitié, tout au long de ces dernières années, m'aura toujours été précieuse. Merci pour tout, Tata !

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui, de Nice à Paris, en passant par Marseille, m'ont supporté (et ce n'est pas peu dire !) ces dernières années. Un grand merci à Erwann, Carole (et leurs deux chéris, bien sûr), François, Véro, Delphine, Jean-Marie, Milo, JD, Manue, Greg, Elo, Flo, Kéké, Pat, Audrey, Ti, Cédric, Thomas, Aurore, Marion, Camille, Guillaume, Thomas ainsi qu'à tous les autres, qui j'en suis sûr, se reconnaîtront. Je n'oublie pas non plus les thésards de MAIOT, et en particulier Stéphane, François, Eric et Léa.

And last but not least, je voudrais exprimer ma reconnaissance à ma famille, et surtout à mes parents, ma sœur et mes grands-mères. Ils m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de ces années, quelque soient les choix que je fasse... Simplement, merci d'être là !

Le mot de la fin va à Gaël dont le soutien ne m'a jamais fait défaut. Il a su contribuer à sa façon à l'aboutissement de ce travail que je lui dédie aujourd'hui.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE</b>	<b>1</b>
<b>1. Constituants volatils des magmas et dynamismes éruptifs</b>	<b>1</b>
<b>2. Mécanismes des éruptions explosives sur les volcans basaltiques</b>	<b>3</b>
<b>3. Deux approches complémentaires des dégazages magmatiques sur les volcans basaltiques : l'étude des inclusions vitreuses et celle des émissions gazeuses</b>	<b>8</b>
3-1. L'étude des inclusions vitreuses	9
3-2. L'étude des émissions gazeuses	12
<b>4. Objectifs de la thèse</b>	<b>14</b>
 <b>Chapitre I – L'ETNA : UN VOLCAN LABORATOIRE POUR L'ETUDE DES DEGAZAGES MAGMATIQUES</b>	 <b>17</b>
<b>I-1. Contexte géodynamique et géologique</b>	<b>18</b>
I-1-1. Contexte géodynamique	18
I-1-2. Edification de l'Etna et évolution de ses magmas	20
<b>I-2. Evolution de l'activité et de la composition des magmas depuis le début des années 1970</b>	<b>22</b>
<b>I-3. Composition chimique, isotopique et flux des émissions gazeuses</b>	<b>29</b>
<b>I-4. Inclusions vitreuses : apport à la compréhension de l'évolution chimique des magmas et sur les constituants volatils dissous</b>	<b>33</b>
<b>I-5. L'Etna : un volcan laboratoire remarquable pour notre étude</b>	<b>35</b>
 <b>Chapitre II – METHODOLOGIE ET PROCEDURES ANALYTIQUES</b>	 <b>37</b>
<b>II-1. Choix et préparation des échantillons</b>	<b>38</b>
II-1-1. Echantillons pour l'analyse des roches totales	39
II-1-2. Echantillons pour l'analyse des olivines, des inclusions vitreuses et des verres matriciels	40
II-1-2-1. Critères de choix des échantillons	40
II-1-2-2. Préparation des échantillons pour l'analyse des olivines, de leurs inclusions et des verres matriciels	41
<b>II-2. Techniques et conditions d'analyse</b>	<b>42</b>
II-2-1. Analyse des roches totales	42
II-2-2. Analyse des olivines, inclusions vitreuses et verres matriciels	42
II-2-2-1. Microsonde électronique : éléments majeurs, P, S, Cl, et F	42
II-2-2-1-1. Principe	42
II-2-2-1-2. Analyse des éléments majeurs	43
II-2-2-1-3. Analyse de P, S et Cl	43
II-2-2-1-4. Analyse du fluor	45

II-2-2-2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub>	45
II-2-2-2-1. Principe	45
II-2-2-2-2. Analyse de l'eau	47
II-2-2-2-3. Analyse du carbone	47
II-2-2-2-4. Limites d'utilisation de la spectrométrie FTIR	49
II-2-2-3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) : H <sub>2</sub> O, B, F, $\delta$ D et $\delta^{34}$ S	49
II-2-2-3-1. Principe	49
II-2-2-3-2. Analyse de l'eau	49
II-2-2-3-3. Analyse du bore	50
II-2-2-3-4. Analyse du fluor	51
II-2-2-3-5. Mesure du rapport isotopique D/H	52
II-2-2-3-6. Mesure du rapport isotopique $\delta^{34}$ S	54
II-2-2-4. Microsonde nucléaire : analyse par réaction nucléaire (NRA) des teneurs en carbone	55
II-2-2-4-1. Principe	55
II-2-2-4-2. Conditions d'analyse	56
<b>II-3. Evaluation des modifications des inclusions vitreuses après piégeage</b>	<b>58</b>
II-3-1. Processus de diffusion dans les bulles des inclusions	58
II-3-2. Effets de la cristallisation de l'olivine sur les parois de l'inclusion	60
<b>II-4. Evaluation de la pression et de la profondeur de piégeage des inclusions vitreuses</b>	<b>61</b>
II-4-1. Rappels sur les solubilités de H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> dans les liquides basaltiques – Approche expérimentale	61
II-4-2. Calculs de la pression totale (P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> +P <sub>CO<sub>2</sub></sub> )	63
II-4-3. Evaluation des profondeurs correspondant aux pressions de piégeages calculées	66
<b>Chapitre III – ACTIVITE ERUPTIVE DE L'ETNA DANS LA PERIODE 2000 - 2003</b>	<b>69</b>
<b>III-1. L'éruption latérale de juillet-août 2001</b>	<b>69</b>
III-1-1. Description de l'activité éruptive	69
III-1-2. Composition chimique et minéralogie des laves : extrusion simultanée de deux magmas différents	71
III-1-3. Composition des olivines, de leurs inclusions vitreuses et des verres matriciels	73
III-1-4. Mécanisme de l'éruption de juillet-août 2001	74
III-1-5. Evolution géochimique des laves de l'Etna depuis 1974	76
III-1-6. Conclusion	77
<b><u>ARTICLE</u> : 2001 FLANK ERUPTION OF THE ALKALI- AND VOLATILE-RICH PRIMITIVE BASALT RESPONSIBLE FOR MOUNT ETNA'S EVOLUTION IN THE LAST THREE DECADES</b>	
Abstract	79
1. Introduction	80
2. Volcanological framework	80
3. Sample description and analytical procedures	81
4. Results	83
4.1. Whole rock compositions	83
4.2. Olivine crystals and their melt inclusions	84
4.2.1. Products from the lower vents (LV1, LV2)	84
4.2.1.1. Population I	86
4.2.1.2. Population II	86
4.2.1.3. Population III	86

4.2.2. Scoriae from the 2700 m vent (UV1)	87
4.2.3. 18/05/01 SEC lava flow	88
5. Discussion	88
5.1. Melt inclusion constraints on the 2001 eruption mechanism	88
5.2. The 2001 basalt and geochemical changes in post-1974 Etna lavas	90
6. Conclusions	92

<b>III-2. L'éruption latérale d'octobre 2002 - janvier 2003</b>	<b>97</b>
III-2-1. Description de l'activité éruptive	97
III-2-2. Composition chimique et minéralogie des laves : éruption du magma parent des laves post-1974	98
III-2-3. Composition des olivines, des inclusions vitreuses et des verres matriciels	100
III-2-4. Conditions de remontée et de dégazage du magma basaltique en 2002-2003	104
III-2-5. Conditions d'exsolution du soufre, du chlore et du fluor et bilans globaux de dégazage des espèces volatiles en 2002-2003	105
III-2-6. Comparaison des mécanismes éruptifs en 2001 et 2002	106
III-2-7. Conclusion générale sur les éruptions latérales de 2001 et 2002-2003	107

**ARTICLE : MELT INCLUSION RECORD OF THE CONDITIONS OF ASCENT, DEGASSING AND EXTRUSION OF VOLATILE-RICH ALKALI BASALT DURING THE POWERFUL 2002 FLANK ERUPTION OF MOUNT ETNA (ITALY)**

Abstract	109
1. Introduction	110
2. Volcanological framework	112
3. Sampling and analytical procedures	116
3.1. Sample description	116
3.2. Analytical procedures	116
4. Results	118
4.1. Whole rock chemistry	118
4.2. Olivine-hosted melt inclusions and glass embayments	121
4.2.1. Phase I	123
4.2.2. Phase II	125
4.3. Matrix glasses	128
5. Discussion	131
5.1. Eruption of the parental alkali-rich end-member of post-1970s Etna lava series	131
5.2. Depth of ascent and degassing pattern of the erupted magma	133
5.3. Pressure-related degassing pattern of S and Cl	137
5.4. Volatile budget of the 2002-2003 eruption	140
5.5. Triggering mechanism of the 2002-2003 flank eruption	141
6. Conclusions	145

<b>III-3. L'activité de fontaines de lave au Cratère Sud-Est en 2000</b>	<b>153</b>
III-3-1. Description de la séquence éruptive	153
III-3-2. Composition chimique et évolution des laves durant la période janvier-août 2000	160
III-3-3. Composition des olivines et teneurs en volatils de leurs inclusions vitreuses	163
III-3-4. Apport de nos données à la compréhension des processus magmatiques à l'origine des fontaines de lave de janvier – juin 2000	170

## Chapitre IV – MODELISATION DU DEGAZAGE DE S, CL ET F EN FONCTION DE LA PRESSION ET DES DYNAMISMES ERUPTIFS

173

<b>IV-1. Base de données</b>	<b>173</b>
IV-1-1. Eruptions latérales contrôlées par des dykes intrusifs	174
IV-1-2. Activité strombolienne aux cratères sommitaux	174
IV-1-3. Fontaines de laves sommitales	175
<b>IV-2. Présentation du modèle</b>	<b>175</b>
<b>IV-3. Evolution de S, Cl, F dans le magma et variation des rapports S/Cl et Cl/F dans la phase gazeuse</b>	<b>177</b>
IV-3-1. Profondeurs d'exsolution de S, Cl et F	177
IV-3-2. Evolution du rapport S/Cl en fonction des éruptions	179
IV-3-3. Interprétation des variations mesurées de S/Cl dans les émissions gazeuses	180
IV-3-3-1. Eruptions latérales de 2001 et 2002-2003	180
IV-3-3-2. Les fontaines de lave sommitales	183
IV-3-3-3. Le dégazage sommital persistant	184
<b>IV-4. Conclusion</b>	<b>186</b>

### **ARTICLE : S-CL-F DEGASSING PATTERN OF WATER-RICH ALKALI BASALT: MODELLING AND RELATIONSHIP WITH ERUPTION DYNAMICS ON MOUNT ETNA VOLCANO.**

Abstract	189
1. Introduction	191
2. Volcanological framework	192
3. Brief description of samples and melt inclusions data	193
3.1. Primitive olivines and their entrapped melts	194
3.2. Fe-rich olivines and their melt inclusions	194
3.3. Matrix glasses	196
4. Pressure-related modelling of S, Cl and F degassing	196
4.1 Basic considerations	196
4.2. S-Cl-F evolutions in melt	198
4.2.1 Lateral dyke (2001-2002) eruptions	199
4.2.2. Central conduit eruptions	200
4.3. S/Cl and Cl/F evolutions in the gas phase	201
4.3.1. S/Cl ratio	201
4.3.2. Cl/F ratio	203
5. Discussion	203
5.1. S, Cl and F degassing behaviour at Etna and other basaltic volcanoes	203
5.1.1. Sulphur	203
5.1.2. Chlorine	204
5.1.3. Fluorine	205
5.2. Interpretation of measured S/Cl and Cl/F ratios in Etna gas emissions	205
5.2.1. 2002 flank eruption	206
5.2.2. 14 June 2000 summit lava fountain	207
5.2.3. Non-eruptive summit degassing	207
6. Conclusions	210

<b>Chapitre V – CONTRAINTES ISOTOPIQUES SUR L'ORIGINE DU SOUFRE ET DE L'EAU A L'ETNA</b>	<b>219</b>
<b>V-1. Problématique et objectifs</b>	<b>219</b>
<b>V-2. Méthodologie</b>	<b>222</b>
<b>V-3. Composition isotopique et origine du soufre</b>	<b>224</b>
<b>V-4. Composition isotopique et origine de l'eau</b>	<b>225</b>
 <b>SYNTHESE ET PERSPECTIVES</b>	 <b>229</b>
<b>Références bibliographiques</b>	





# **Introduction générale et objectifs de l'étude**



# 1. Constituants volatils des magmas et dynamismes éruptifs

Jusqu'à encore peu (1960-70) les constituants volatils dissous dans les magmas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, halogènes, etc.) étaient considérés comme des acteurs secondaires des processus de genèse, différenciation et éruption des magmas terrestres. Principalement, en raison de leur faible abondance relative (quelques pour cents en poids). Ils étaient les «démons de Maxwell du pétrologue», dénoncés en 1928 par Bowen pour expliquer les écarts importants entre les résultats d'expériences conduites sur des silicates synthétiques 'secs' et les observations portant sur les silicates naturels. 23 ans plus tard, Rubey [1951] montra combien le volcanisme, par ses émissions gazeuses, était un phénomène géologique central dans les bilans géochimiques globaux. Mais ce n'est qu'à partir des années 1940-1960 que l'importance du rôle de la phase gazeuse dans les éruptions volcaniques fut progressivement démontrée par les chimistes ou géochimistes qui s'étaient investis dans l'étude des volcans (T.A. Jaggar, A.J. Ellis, J.J. Naughton, W.M. White à Hawaii ; P. Siccardi, H. Tazieff et G. Sigvaldason en Europe ; S. Matsuo au Japon et I. Menyailov au Kamchatka).

Depuis, le rôle fondamental des constituants volatils magmatiques dans une variété de processus a été largement révélé. La pétrologie expérimentale et l'étude des inclusions vitreuses piégées dans les cristaux des laves (voir section 3-1 dans cette introduction) ont démontré que les magmas peuvent dissoudre en profondeur plus d'eau,  $\text{CO}_2$  et autres éléments volatils qu'initialement envisagé. Aujourd'hui, des teneurs initiales atteignant 10% poids d'eau sont mises en évidence ou estimées pour certains magmas d'arc [Grove et al., 2005]. On sait aussi que les magmas alcalins sous-saturés ou oxydés peuvent solubiliser de grandes quantités de  $\text{CO}_2$  [e.g. Wyllie and Huang, 1976 ; Pineau and Javoy, 1983 ; Dixon et al., 1995 ; Botcharnykov et al., 2003], voire de soufre [Métrich and Clocchiatti, 1996] et d'halogènes. Il a été progressivement démontré combien le contenu en espèces volatiles des magmas, notamment en eau, contrôle leur viscosité [Richet et al., 1996 ; Giordano and Dingwell, 2003], leur température de liquidus [Holloway and Burnham, 1972 ; Sisson and Grove, 1993] et les équilibres minéraux-liquide [e.g. Yoder 1965 ; Pichavant et al., 2002 ; Grove et al., 2003]. Ainsi, les propriétés rhéologiques des magmas et leur séquence de cristallisation évoluent au cours de la remontée vers la surface, par décompression et refroidissement mais aussi du fait de l'exsolution progressive de leurs constituants volatils [e.g. Dixon et al., 1991 ; Wallace and Anderson, 1998 ; Blundy and

Cashman, 2001 ; Sparks, 2003]. Cette exsolution provoque la nucléation et la croissance de bulles de gaz dont l'expansion, par décompression et coalescence, influence la dynamique de remontée des magmas et constitue la force motrice des éruptions volcaniques [e.g. Anderson, 1975 ; Sparks 1978, 2003 ; Tait et al, 1989 ; Jaupart, 2000]. C'est la fraction volumique et la dynamique de cette phase gazeuse qui, à la surface, détermine la vitesse d'éjection et le degré de fragmentation du magma.

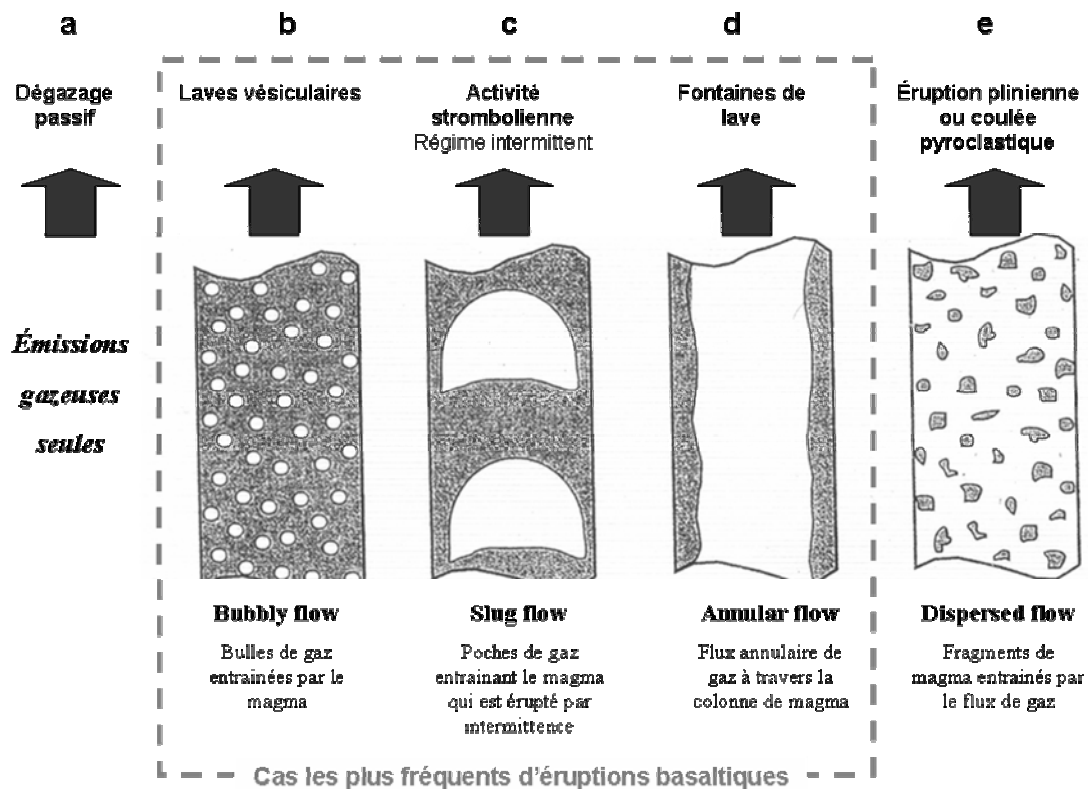
De plus, les différences de solubilité des espèces volatiles en fonction de la pression conduisent à des séquences d'exsolution contrastées, propres à chaque magma [e.g. Holloway and Blank, 1994 ; Giggenbach, 1996]. En règle générale, le dioxyde de carbone est la première espèce à former des bulles dans les magmas, y compris à profondeurs mantelliques. Il est ensuite suivi par l'eau, le soufre, puis les halogènes, dont les pressions initiales d'exsolution sont plus modérées, voire faibles, et fortement dépendantes de la nature et de l'évolution du liquide. Cette séquence d'exsolution va influencer le degré de cristallisation du magma, ainsi que son état redox, et donc la solubilité des espèces volatiles encore dissoutes [e.g. Moretti and Papale, 2004]. On a donc affaire à un système dynamique, qui se rééquilibre en permanence.

En conséquence, la composition chimique de la phase gazeuse exsolvée évolue au cours de la décompression, entre un pôle profond dominé par le CO<sub>2</sub> et un pôle superficiel dominé par l'eau [e.g. Giggenbach, 1996]. Pour un magma donné, sa composition finale, à la surface, va dépendre principalement des trois facteurs suivants : (i) l'abondance et les proportions initiales des éléments volatils dissous; (ii) la solubilité de chaque espèce, qui définit une relation entre son taux d'exsolution et la pression (ou profondeur); et (iii) la vitesse de remontée relative des bulles par rapport au liquide, qui va déterminer le degré de séparation pré- éruptive de la phase gazeuse (système fermé ou ouvert). En effet, les bulles de gaz sont moins visqueuses et généralement beaucoup plus mobiles que les liquides silicatés; elles peuvent donc migrer plus vite que ceux-ci vers la surface [e.g. Sparks, 1978], notamment dans le cas des magmas à faible viscosité (basaltes, magmas alcalins sous-saturés). Par conséquent, du fait de cette mobilité et de ses variations chimiques en fonction de la pression, la phase gazeuse est un précieux vecteur d'informations sur l'évolution d'une intrusion ou d'un réservoir magmatique. Ceci justifie l'intérêt d'un suivi aussi continu que possible de la composition et du flux massique des émissions gazeuses des volcans actifs pour pouvoir prévoir leurs éruptions, en complément de la surveillance géophysique [e.g. Allard et al., 2001].

## 2. Mécanismes des éruptions sur les volcans basaltiques

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux processus de dégazage magmatique sur les volcans basaltiques, en prenant pour cible l'Etna, en Italie.

Les volcans basaltiques, Etna inclus, se manifestent souvent par des dégazages passifs, sans émission de magma, ou/et par des phases effusives calmes avec coulées de laves vésiculaires déjà partiellement dégazées (« bubbly flow » ; Figure i-1). Ces manifestations témoignent d'une séparation préalable des gaz et de leur transfert différentiel. Mais ces volcans produisent aussi des éruptions explosives, dont les mécanismes sont complexes et soulèvent encore des questions.



**Figure i-1.** Différents régimes de bullage et dégazage des magmas basaltiques (adapté de [Jaupart, 2000]). Les bulles de gaz peuvent remonter séparément ou avec le magma, selon les conditions du transfert et la richesse initiale des constituant volatils dans le magma. Le type d'activité à la surface va dépendre de la taille des bulles, de leur degré de coalescence, et de leur vitesse relative par rapport au liquide dans le conduit.

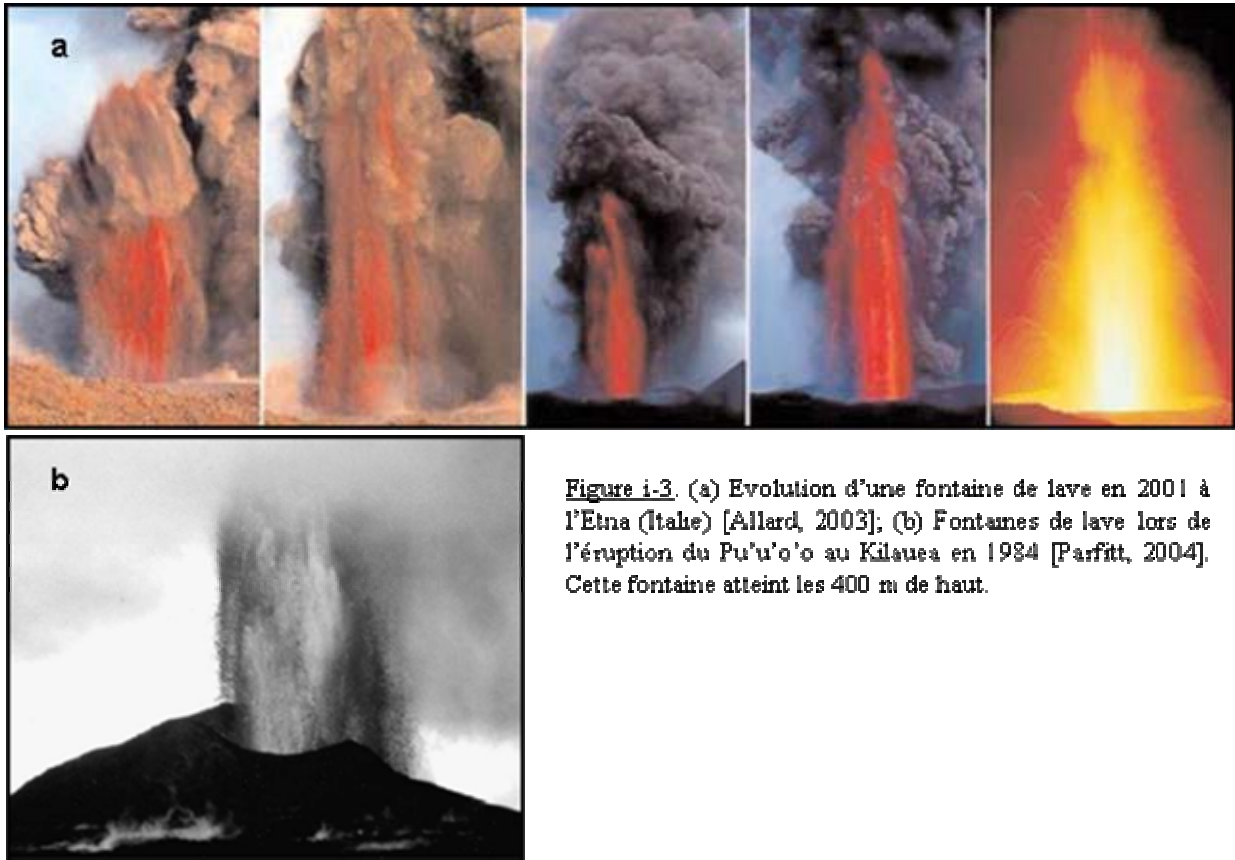
*L'activité strombolienne* est la plus courante. Elle est typique de nombreux volcans, dont le Stromboli et l'Etna (Figure i-2). Il est maintenant admis que cette activité « rythmique » de jets



**Figure i-2.** (a) Explosion strombolienne au Stromboli (Italie) [R. Carniel] ; (b) Eclatement d'une poche de gaz large d'environ 50m lors d'une activité strombolienne à l'Etna, 25/07/2001 [T. Pfeiffer]

et blocs de lave est contrôlée par l'ascension périodique ou pulsée de poches gazeuses (« slugs ») formées en profondeur par coalescence de bulles plus petites [e.g. Sparks, 1978; Jaupart and Vergnolle, 1988, 1989]. Cette coalescence requiert une remontée lente du magma ( $<1 \text{ m s}^{-1}$  pour un basalte d'Hawaii; Figures i-4 a et b) et peut être favorisée par la tortuosité des conduits, une discontinuité géométrique [Jaupart and Vergnolle, 1989] ou/et les gradients de densité et viscosité engendrés par le recyclage (« drain back ») de magma dégazé [Kazahaya et al., 1994; Allard, 1997; Stevenson and Blake, 1998]. Dans une explosion strombolienne, la quantité de gaz émise peut excéder la fraction solide en masse [e.g. Chouet et al., 1974 ; Allard et al., 1994], démontrant une séparation préalable du gaz en profondeur. Toutefois, on en sait encore très peu sur la profondeur de cette séparation : les poches de gaz peuvent se former soit dans les conduits, soit plus profondément au toit d'un réservoir [Jaupart and Vergnolle, 1989]. Dans le cas du Stromboli, par exemple, les données géophysiques indiquent que les « slugs » gazeux responsables des explosions récurrentes proviennent 'physiquement' d'à peine quelques centaines de mètres sous les cratères, soit dans les conduits très superficiels [e.g. Chouet et al., 1974; Giberti et al., 1992 ; Vergnolle and Brandeis, 1996; Ripepe et al., 2001; Chouet et al., 2002].

Cependant, des données récentes sur les gaz propulsant ces explosions indiquent que ceux-ci commencent à se séparer du magma à des profondeurs bien supérieures, sous la base du volcan [Allard, 2004, et soumis; Burton et al., en préparation]. Des investigations plus fines sont donc nécessaires pour mieux contraindre les racines de l'activité strombolienne. L'exemple du Stromboli illustre comment l'analyse des émissions gazeuses et des volatils dissous dans le magma (contraintes en pression) peut en être un outil précieux.



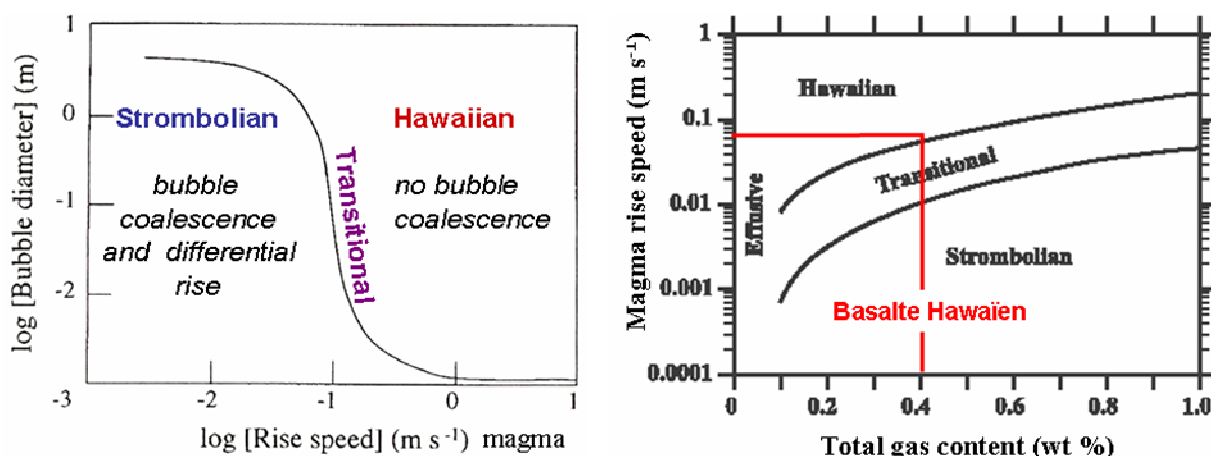
**Figure i-3.** (a) Evolution d'une fontaine de lave en 2001 à l'Etna (Italie) [Allard, 2003]; (b) Fontaines de lave lors de l'éruption du Pu'u'o'o au Kilauea en 1984 [Parfitt, 2004]. Cette fontaine atteint les 400 m de haut.

Les *fontaines de lave* constituent un second type, plus rare mais spectaculaire, d'éruptions violentes, éventuellement paroxysmales des volcans basaltiques (Figure i-3a et b). Ce sont des jets quasi-continus de gaz et de magma fragmenté (scories et lapilli au centre, cendres fines dans l'enveloppe externe) qui peuvent durer quelques dizaines de minutes à quelques jours et peuvent atteindre des hauteurs de plusieurs centaines de mètres, voire le kilomètre (éruption du volcan Oshima en 1988, au Japon). Leur dynamisme implique un flux magmatique annulaire dans le conduit [Jaupart and Vergnolle, 1988], constitué d'une matrice gazeuse dominante et centrale (Figure i-1). Il existe en fait deux types de fontaines de lave : celles qui marquent le début d'une violente éruption et dont la durée de vie est généralement limitée ; et celles qui se répètent de manière cyclique sur un site pendant plusieurs mois ou années. Deux exemples didactiques de ces dernières sont l'éruption du Pu'u'o'o au Kilauea en 1983-1985 (Figure i-3a) et la série de fontaines de lave produites par l'Etna en 2000 [Alparone et al., 2003], dont nous avons justement pu étudier les produits dans le cadre de ce travail.



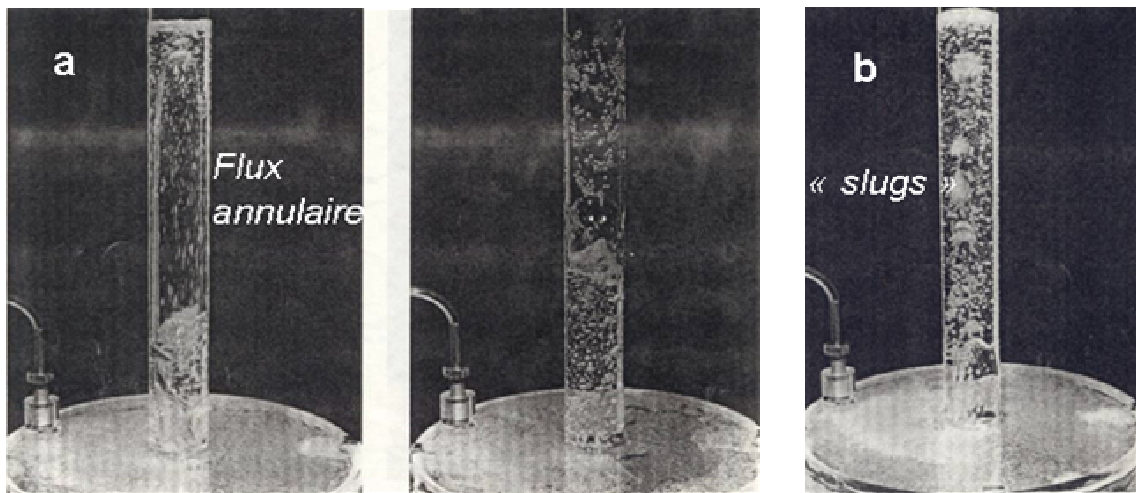
Les mécanismes à l'origine des fontaines de lave sont encore controversés [Parfitt, 2004]. Deux modèles distincts ont été proposés :

- Le premier considère un *transfert simultané du gaz et du magma* dans un conduit (flux biphasique homogène; [e.g. Sparks, 1978 ; Wilson, 1980 ; Wilson and Head, 1981; Parfitt and Wilson, 1995]), contrôlé par une ascension rapide du magma ( $>1 \text{ m s}^{-1}$  pour un basalte hawaïien; Figure i-4a). Ce dernier fait effervescence tardivement, devient sursaturé en bulles, et se fragmente quand la fraction volumique de gaz excède  $\sim 75\%$  [e.g. Sparks, 1978 ; Parfitt and Wilson, 1995]. Pour une teneur en gaz donnée, l'intensité de la fontaine est principalement contrôlée par la vitesse de remontée du magma (Figure i-4b). Dans ce modèle, défendu par les chercheurs américains [Parfitt, 2004], le transfert se fait donc en système fermé et le dégazage est essentiellement syn-éruptif et probablement total (« bulk degassing »).



**Figure i-4.** Influence de la vitesse de remontée d'un magma basaltique sur le régime de bullage et le type d'activité en surface [Parfitt and Wilson, 1995]. (a) Relation entre diamètre des bulles de gaz et vitesse du magma ; (b) Influence du contenu total en gaz sur le style éruptif en fonction de la vitesse de remontée du magma. Dans le cas d'un basalte hawaïien, on observe que le déclenchement d'une fontaine ne peut intervenir que pour une vitesse du magma de l'ordre de  $1 \text{ m s}^{-1}$ . En deçà, on a régime transitionnel entre activité strombolienne et fontaine – souvent observé lors d'une même éruption – dont la stabilité va dépendre des variations de vitesse du magma et de son contenu en gaz total. Ainsi, plus un basalte contient de gaz, plus sa vitesse doit être élevée pour déclencher une fontaine de lave (Fig. i-4b). Sinon, la coalescence des bulles favorisera un régime strombolien.

- Le second modèle implique un *transfert différentiel (hétérogène) de la phase gazeuse*, après accumulation en profondeur [Jaupart and Vergnolle, 1988, 1989; Vergnolle et Jaupart, 1990; Vergnolle, 1996; Philips and Wood, 1998]. Des bulles de gaz s'accumulent au toit d'un réservoir ou d'une discontinuité, y formant une mousse de bulles (« foam ») qui s'épaissit progressivement. Lorsqu'elle dépasse une épaisseur critique pour sa stabilité, cette mousse s'écroule sur elle-même, provoquant la coalescence brutale des bulles en larges poches de gaz, et se vidange violemment au travers du conduit. La vidange peut être continue (fontaine de lave ; Figure i-6a) ou pulsée (jets de type strombolien ; Figure i-6b). Elle provoque l'expulsion du magma résident et, éventuellement aussi, un soutirage du magma sous-jacent. Ce modèle a été proposé pour expliquer les fontaines périodiques du Kilauea [Vergnolle and Jaupart ; 1990]. Il implique un dégazage en système ouvert au moins depuis la profondeur de formation de la mousse de bulles.



**Fontaines de lave**

**Activité strombolienne**

Figure i-6. Expériences de Jaupart et Vergnolle [1988] permettant de modéliser un transfert différentiel (hétérogène) de la phase gazeuse au travers d'un conduit rempli de magma, après séparation en profondeur. Les bulles de gaz s'accumulent au toit du réservoir jusqu'à former une mousse. La vidange de cette mousse peut être continue (a) ou pulsée (b) donnant lieu respectivement à des fontaines de lave ou à des jets stromboliens.

Une distinction claire entre ces deux modèles a jusqu'alors été empêchée par le peu de mesures in situ réalisées pendant des fontaines. Or, compte tenu de son rôle clef dans la dynamique d'une fontaine, la phase gazeuse devrait fournir des informations discriminantes sur le

mécanisme source. On s'attend, en effet, à ce que sa composition chimique soit bien différente dans le cas d'un dégazage syn-éruptif superficiel (modèle 1) et dans le cas d'une séparation et accumulation en profondeur (modèle 2). C'est ce que Allard et al. [2005] ont pu vérifier pour la première fois pendant une fontaine de lave à l'Etna, en mesurant à distance la composition des gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en parcours ouvert (OP-FTIR). Ils ont montré que le mécanisme dominant de cette fontaine était un transfert différentiel de gaz préalablement accumulé à 1,5-2 km sous le cratère. Toutefois, Allard et al [2005], en accord avec Parfitt [2004], ont conclu que chacun des deux modèles décrits ci-dessus s'appliquait probablement à différents types de fontaines. C'est effectivement ce que suggèrent des mesures OP-FTIR récentes [Allard et al., 2004], ainsi que nos propres résultats acquis dans ce travail (Chapitre IV).

Enfin, une manifestation explosive beaucoup plus rare des volcans basaltiques est l'*éruption Plinienne* (« dispersed flow »; Figure i-1). Celles de l'Etna en 122 av. JC (Chapitre I) et du Tarawera (Nouvelle-Zélande) en 1886 [Houghton et al., 2004] en sont deux exemples. Les ignimbrites basaltiques du Masaya, au Nicaragua, témoignent aussi de la possible pulvérisation cataclysmale d'un magma basaltique riche en gaz dans certaines conditions encore mal élucidées [Williams, 1983].

### **3. Deux approches complémentaires des dégazages magmatiques sur les volcans basaltiques : l'étude des inclusions vitreuses et celle des émissions gazeuses**

Les processus qui régissent la vésiculation et le dégazage des magmas basaltiques sont en réalité très complexes. Le taux de décompression dynamique du magma peut fortement influencer les modalités de nucléation et de croissance des bulles (donc d'exsolution des gaz), engendrer des phénomènes non linéaires et cycliques [Melnik and Sparks, 1999 ; Slezin, 2003] ou même hors équilibre, telle que la sursaturation en gaz, ou de larges gradients horizontaux en viscosité et pression dans un conduit [Massol and Jaupart, 1999]. De même, la perméabilité d'un magma, qui augmente rapidement lorsque sa vésicularité (porosité) dépasse 30-40% [e.g. Klug

and Cashman, 1996 ; Blower, 2001], peut fortement influencer les conditions de transfert gazeux à l'équilibre [e.g. Eichelberger et al., 1986], voire favoriser la perte de gaz au travers des parois de conduit [Jaupart et Allègre, 1991 ; Stasiuk et al., 1996 ; Massol and Jaupart, 1999]. Tous ces phénomènes, qui font l'objet de nombreuses modélisations (voir, par exemple, le volume spécial 143 du JVGR, 2005), peuvent donc affecter le processus global de dégazage magmatique, rendant sa compréhension difficile.

L'étude analytique des produits volatils des magmas - constituants dissous dans les inclusions vitreuses et émissions gazeuses des volcans - constitue une autre approche des dégazages magmatiques, complémentaire des modélisations analogiques et théoriques. C'est celle que nous avons suivie dans le cadre de ce travail. Elle est exposée aux incertitudes inhérentes à toute étude des systèmes naturels et doit donc être considérée comme telle. Cependant, elle permet d'obtenir des données quantitatives sur des échantillons réels, qui sont utiles ensuite pour valider les modèles.

### **3-1. L'étude des inclusions vitreuses**

Les inclusions vitreuses sont de petites gouttes de liquide ( $\leq 300 \mu\text{m}$  de diamètre) piégées par les cristaux lors de leur croissance, qui permettent de reconstituer l'évolution du magma et de son contenu en éléments volatils au cours de la décompression et du dégazage [e.g. Anderson, 1974 ; Clocchiatti, 1975 ; Roedder, 1984 ; Sobolev, 1996 ; Métrich et al., 2004]. Comme décrit ci-dessous, elles doivent être soigneusement sélectionnées, en tenant compte des processus secondaires qui peuvent les avoir affecter après piégeage, afin de garantir leur représentativité des conditions magmatiques globales.

La formation des inclusions vitreuses est directement liée aux mécanismes de croissance cristalline [Faure et Schiano, 2005], et favorisée par la présence possible d'impuretés créant des irrégularités à la surface du cristal (minéraux, immiscibilités, bulles de gaz ; [Clocchiatti, 1975 ; Sobolev et Kostyuk 1975 ; Roedder, 1984]). Les inclusions et leur minéral-hôte ont alors une relation co-génétique. Disposées selon les plans de croissance du minéral ou isolées dans le cristal, elles se distinguent parfaitement des inclusions dites 'secondaires' qui résultent de l'injection de « fluides » dans des plans de fractures postérieurs à la formation du cristal [Roedder, 1984]. Ce second type d'inclusions, fréquemment observé dans les laves du Piton de la

Fournaise par exemple, indique que les olivines ont été déformées en milieu solide, dans un corps cumulatif, et entraînées par le magma ultérieurement [Clocchiatti et al., 1979 ; Bureau et al., 1998]. Seules les inclusions piégées au cours de la croissance cristalline peuvent donc être considérées comme les « empreintes digitales » du magma durant sa remontée vers la surface.

Le devenir d'une inclusion après piégeage est principalement conditionné par ses conditions de refroidissement et par les échanges chimiques qui peuvent s'établir avec le minéral hôte [Clocchiatti et al., 1975, Sobolev, 1996 ; Lowenstern, 1995 ; Danyushevsky et al., 2002]. Les inclusions piégées à hautes température et pression sont conservées à l'état vitreux et les échanges chimiques avec le minéral-hôte sont limités si la vitesse de refroidissement est rapide (quelques centaines de degrés par seconde). Au contraire, un refroidissement lent peut conduire à une évolution post piégeage considérable de l'inclusion. Celui-ci favorisera la croissance du minéral hôte sur les parois, la nucléation et le développement de minéraux fils, créant ainsi une suppression interne qui peut aller jusqu'à provoquer la décrépitation de l'inclusion [Clocchiatti and Massare, 1985 ; Lowenstern, 1995] et le développement de fractures concentriques autour d'elle [Roedder, 1984 ; Tait et al., 1992]. La composition chimique des inclusions peut aussi être affectée par différents phénomènes de diffusion : celle du fer vers le minéral hôte - en particulier dans le cas d'olivines très magnésiennes ( $Mg/(Mg+Fe) > 0.90$ ) [Danyushevsky et al., 2002 ; Gaetani et Watson, 2002], la diffusion d'hydrogène à travers le réseau du minéral [Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Hauri, 2002] ou encore la diffusion des espèces volatiles dissoutes vers une bulle préexistante ou formée par contraction de l'inclusion (bulle de retrait) [Anderson et Brown 1993]. Avant toute analyse, en particulier des éléments volatils dissous, il est donc nécessaire d'avoir une bonne caractérisation optique de chaque inclusion, afin d'évaluer l'influence potentielle de ces différentes altérations post-piégeages.

Les inclusions préservées à l'état vitreux et peu affectées par les processus postérieurs à leur piégeage permettent une détermination fiable de la composition chimique du magma, ainsi que sa teneur en éléments volatils à un instant donné [Anderson, 1974 ; Clocchiatti, 1975 ; Lowenstern, 1995 ; Sobolev, 1996]. Les échantillons les plus propices pour cette analyse sont les produits rapidement trempés des éruptions explosives (éruptions pliniennes, stromboliennes, fontaines de lave..), ainsi que ceux des éruptions sous-marines. Dans le cas des volcans basaltiques, les conditions d'étude les plus favorables sont offertes par les inclusions piégées dans les olivines de ces produits explosifs (les cristaux d'olivine se formant à partir des liquides les moins

différenciés). Associée à celles des roches totales, leur analyse permet alors de déterminer : (i) la composition chimique des magmas primaires (ou primitifs) et leur degré d'évolution au cours de leur remontée vers la surface; (ii) leurs concentrations initiales en constituants volatils dissous ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl, et F) et le comportement de ceux-ci au cours de la décompression; (iii) les pressions totales de fluides ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et, donc, les profondeurs de piégeage des inclusions, ainsi que les profondeurs d'exsolution des constituants plus solubles (S, Cl, et F). On peut ainsi avoir accès aux conditions d'évolution du magma et de la phase gazeuse associée (dissoute et exsolvée) tout au long de leur remontée dans le système d'alimentation, et donc modéliser les mécanismes de dégazage en relation avec les dynamismes éruptifs.

L'analyse des inclusions vitreuses s'est révélée être un outil puissant pour l'étude des processus géochimiques et magmatiques [voir Wallace, 2002 ; Lowenstern, 2003 ; Schiano, 2003, pour revues]. Le développement des techniques d'analyse ponctuelle (microsondes ionique et nucléaire, spectrométrie FTIR, LA-ICP-MS) permet de mesurer avec précision leur contenu en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl, plus rarement F, mais aussi en éléments en traces. Ceci explique la croissance exponentielle du nombre de publications relatives aux inclusions vitreuses dans la littérature depuis 30 ans (Figure i-7). En particulier, de nombreuses études ont été consacrées aux inclusions et constituants volatils des magmas de hot-spot [e.g., Anderson 1974, Sobolev et Nikogosian 1994 ; Wallace, 1998 ; Bureau et al., 1999 ; Wallace et Anderson, 1998] ou de zones de subduction [e.g. Roggensack et al., 1997 ; Sisson et Bronto, 1998 ; Métrich et al., 2001 ; voir aussi Wallace, 2005 pour revue]. Par contre, il n'existe encore à ce jour que très peu d'analyses isotopiques de ces microéchantillons [e.g., Hauri et al., 2002 ; Hauri, 2002].

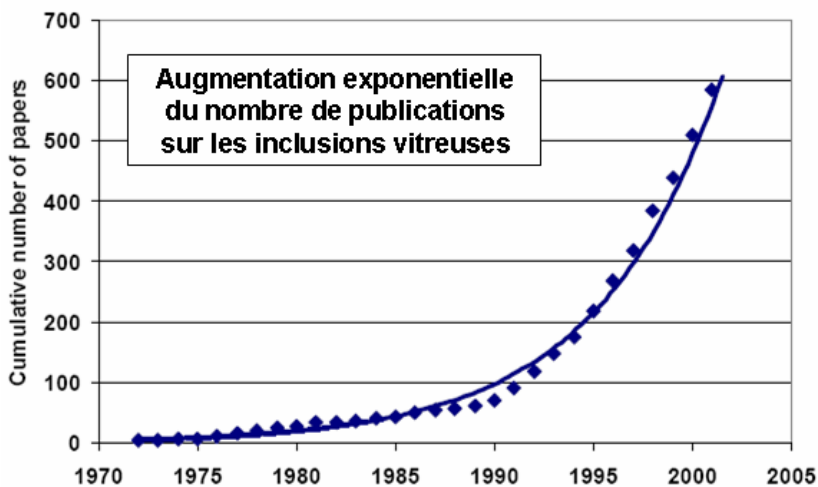


Figure i-7. Nombre cumulé de publications utilisant les inclusions vitreuses depuis 30 ans (modifié de [Sobolev, 2002])

### 3-2. L'étude des émissions gazeuses

Le suivi de la composition chimique des émissions gazeuses des volcans basaltiques constitue une approche directe de l'étude des dégazages magmatiques, complémentaire de celle des inclusions vitreuses. Les rapports de concentration entre les espèces gazeuses à solubilité contrastée dans le magma ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2/\text{S}$ ,  $\text{SO}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2/\text{HF}$ ) permettent de suivre l'évolution de la profondeur de celui-ci et de ses bulles [e.g. Gerlach, 1986 ; Symonds et al., 1994 ; Giggenbach, 1996]. Simultanément, les rapports entre composés moléculaires d'un même élément (ex.:  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ ) fournissent des informations sur les conditions thermodynamiques du dégazage (T, P, état redox) et leur évolution dans le temps [e.g. Symonds et al., 1994 ; Giggenbach, 1996]. De même, la composition isotopique des gaz (H, C, S, gaz rares) permet de tracer leur origine et les mécanismes de dégazage par les fractionnements isotopiques associés [e.g. Allard, 1986 ; Taylor and Sheppard, 1986]. Enfin, leur taux d'émission renseigne sur la proximité et les volumes de magma alimentant le dégazage [e.g. Allard, 1997 ; Wallace, 2001]. Alliées à la mobilité élevée des bulles, ces paramètres géochimiques permettent alors de suivre l'évolution du dégazage magmatique en pression (géobaromètres), en température (géothermomètres), mais aussi en masse (flux) et en dynamique (volumes de magma mis en jeu, systèmes ouverts ou fermés).

Le développement de cette approche a longtemps été handicapé par la nécessité d'échantillonner les fluides, puis de les analyser en laboratoire. Ces échantillonnages restent incontournables pour doser les constituants en traces (gaz rares, métaux, etc.) ou pour effectuer des mesures isotopiques. Mais ils ne permettent ni un suivi géochimique suffisamment intensif, corrélable aux signaux géophysiques, ni surtout une continuité des mesures en période d'éruption. Ces contraintes ont longtemps fait douter de l'intérêt de la surveillance géochimique des volcans et freiné son essor. La nécessité de méthodes de télédétection s'est donc imposée.

Depuis les années 70, les flux volcaniques de dioxyde de soufre sont mesurables par spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet depuis le sol ou en avion - spectrométrie de corrélation (COSPEC [e.g. Haulet et al., 1977 ; Stoiber et al., 1983 ; Allard et al. 1994]), plus récemment spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS ; [Galle et al., 2003]) – et même depuis l'espace (TOMS : Total Ozone Mapping Spectrometer ; [e.g. Rose et al., 2000]). La mesure des autres constituants restait toutefois un problème majeur. L'application récente de la

spectroscopie OP-FTIR aux volcans a ouvert une nouvelle ère dans ce domaine [e.g. Mori et al., 1993 ; Francis et al., 1995, 1998 ; Allard et al, 2001, 2005 ; Edmonds et al., 2002 ; Oppenheimer et al., 2003 ; Burton et al, 2003]. Cette technologie permet en effet de mesurer simultanément, à haute résolution temporelle ( $\sim 4$  sec ; [Allard et al., 2005]) et avec une bonne précision ( $\pm 4$ -10%) les concentrations des constituants majeurs ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) et mineurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) des gaz magmatiques et volcaniques, selon leur température et la distance de mesure ( $<0,1$  à  $>10$  km). Les concentrations sont déduites des spectres d'absorption, par les mélanges gazeux, de la radiation infrarouge émise par une source plus chaude (soleil pour un panache, lave ou parois chaudes pour des gaz de cratères). Cette nouvelle méthodologie ouvre des opportunités considérables pour l'étude des dégazages magmatiques, comme le montrent les résultats acquis sur l'Etna – premier volcan surveillé en routine par spectroscopie OP-FTIR [Allard et al., 2001, 2003, 2005 ; Burton et al., 2003 ; Andronico et al., 2005]: sécurité et continuité des mesures pendant les éruptions; mobilité et robustesse; fiabilité et rapidité d'acquisition des données, offrant la possibilité de déceler les variations rapides des dégazages magmatiques et de les corrélérer aux signaux géophysiques. De plus, combinée aux mesures de flux de  $\text{SO}_2$ , cette technique permet de déterminer le flux massiques de tous les constituants majeurs et mineurs analysés.



## 4. Objectifs de la thèse

L'objectif central du travail présenté ici a été de mesurer les constituants volatils dissous dans les produits explosifs des magmas actuels de l'Etna, par l'analyse des inclusions vitreuses des cristaux d'olivine, et de modéliser leur comportement lors des processus de dégazage en relation avec la nature des dynamismes éruptifs.

L'Etna est un site privilégié pour approfondir notre compréhension du rôle joué par la phase gazeuse dans les mécanismes éruptifs des volcans basaltiques:

- C'est un volcan extrêmement actif, présentant une grande diversité de styles éruptifs : des effusions calmes jusqu'aux paroxysmes sub-Pliniens et Pliniens, en passant par l'activité strombolienne et les fontaines de lave. Cette diversité de régimes est déterminée par la faible viscosité initiale de ses basaltes [Giordano and Dingwell, 2003], leur richesse en gaz, et les conditions de transfert des magmas dans les conduits.
- C'est un volcan exceptionnel par la richesse de ses magmas alcalins en éléments volatils [e.g. Métrich and Clocchiatti, 1989 ; Métrich et al., 1993 ; Métrich et al., 2004] et par ses prodigieuses émissions de gaz [Haulet et al., 1977; Allard et al., 1991, 1999; Caltabiano et al., 1994 ; Allard, 1997] : entre 5 et 10% des flux volcaniques globaux estimés.
- Enfin, volcan laboratoire européen par excellence, d'accès aisé et surveillé par un réseau très dense de divers capteurs (sismiques, géodésiques, gravimétriques, magnétiques et géochimiques), l'Etna permet d'acquérir des données corrélables aux autres mesures et interprétables dans un cadre multidisciplinaire. En particulier, il nous a été possible de confronter directement nos résultats sur les inclusions vitreuses aux mesures spectroscopiques effectuées dans la même période sur les émissions gazeuses. Il existe aussi sur ce volcan une base de données pétrologiques et géochimiques considérable, qui nous permet de rattacher nos analyses (roches totales et inclusions) à l'évolution antérieure et récente de ses magmas.

Nous avons bénéficié, pour cette recherche, d'une activité explosive exceptionnelle de l'Etna dans la période 2000-2002. Cette période a été marquée par des événements majeurs dans

l'histoire récente du volcan, incluant 64 fontaines de lave sommitales entre janvier et juin 2000, puis deux éruptions latérales fortement explosives, en juillet-août 2001 et octobre 2002-janvier 2003, qui ont produit le magma le plus primitif observé depuis >140 ans. L'échantillonnage de leurs produits a fourni un matériel exceptionnel et nous permet d'acquérir la première base de données complète et systématique obtenue sur la composition chimique et les teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl et F des magmas primitifs de l'Etna. A partir de ces résultats et de données antérieures, nous démontrons que l'évolution géochimique des laves émises depuis trois décennies est due à l'injection d'un nouveau magma basaltique, riche en alcalins, dans le système d'alimentation – et non pas à une contamination crustale comme ont pu l'évoquer certains auteurs. De plus, nous apportons les toute premières données isotopiques sur l'eau et le soufre dissous dans ce magma, analysés par microsonde ionique.

A l'aide de ces diverses données, nous proposons une modélisation des dégazages magmatiques, calée en pression, qui permet de distinguer différents modes de transfert et dégazage du magma lors des éruptions latérales (dykes intrusifs) et des éruptions sommitales (conduits centraux) de l'Etna. En particulier, l'évolution modélisée des rapports S/Cl et Cl/F dans la phase gazeuse offre un cadre quantitatif pour interpréter les variations de composition et de flux des émissions gazeuses mesurées au cours des mêmes événements éruptifs par méthodes spectroscopiques. Enfin, nos résultats ont des implications plus générales pour le dégazage des magmas basaltiques riches en eau et en CO<sub>2</sub>. En particulier, nous suggérons que ces magmas, comme à l'Etna, pourraient être partiellement déshydratés lors de leur 'flushing' par une phase gazeuse profonde riche en CO<sub>2</sub>.

Le manuscrit se compose de 5 chapitres et d'une synthèse finale.

Le **chapitre I** décrit le cadre de l'étude: l'Etna. On y rappelle les principales caractéristiques du volcan et on y fait la synthèse des données préalablement disponibles sur ses émissions gazeuses et les constituants volatils de ses magmas.

Le **chapitre II** est consacré à la méthodologie. Le choix des échantillons y est détaillé et la représentativité des informations obtenues y est discutée. Les différentes techniques et procédures analytiques utilisées sont présentées. Enfin, une dernière partie est consacrée aux modèles de

solubilité de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et au calcul des pressions totales ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) de piégeage des inclusions.

Le **chapitre III** présente les résultats que nous avons obtenus sur les produits des fontaines de lave sommitales de 2000 et des deux éruptions latérales de 2001 et 2002. Ces deux dernières sont traitées en premier, en raison de leur importance pour la compréhension d'ensemble du système et de leur étude extrêmement détaillée. Nos résultats portent sur les roches totales et les verres matriciels, sur les inclusions vitreuses et les golfes piégés dans les cristaux d'olivine. Ce chapitre intègre deux articles en anglais, l'un publié en 2004 dans EPSL et l'autre sous presse à JGR.

Le **chapitre IV** porte sur la modélisation des conditions d'exsolution et dégazage du soufre et des halogènes (Cl, F). Nous présentons ici le premier modèle de variation des rapports S/Cl, Cl/F et S/F dans le magma et dans la phase gazeuse en fonction de la pression et des dynamismes éruptifs. A titre d'illustration, ce modèle est utilisé pour interpréter quelques exemples de variations de composition des émissions gazeuses mesurées par spectroscopie OP-FTIR dans la même période. Cette modélisation fait l'objet d'un article en soumission à EPSL, inclus dans le chapitre.

Le **chapitre V** présente les premières analyses isotopiques du soufre et de l'eau dans les inclusions primitives, terminées peu de temps avant la fin de la thèse. Bien que préliminaire, leur interprétation apporte des contraintes nouvelles sur l'origine de ces deux constituants et la source des magmas etnéens, qui complètent ainsi les données géochimiques présentés dans le Chapitre III.

En conclusion, nous présentons une **synthèse générale** des principaux apports et principales implications de ce travail, ainsi que les perspectives de recherche qu'il permet d'identifier.

# **Chapitre I**

—

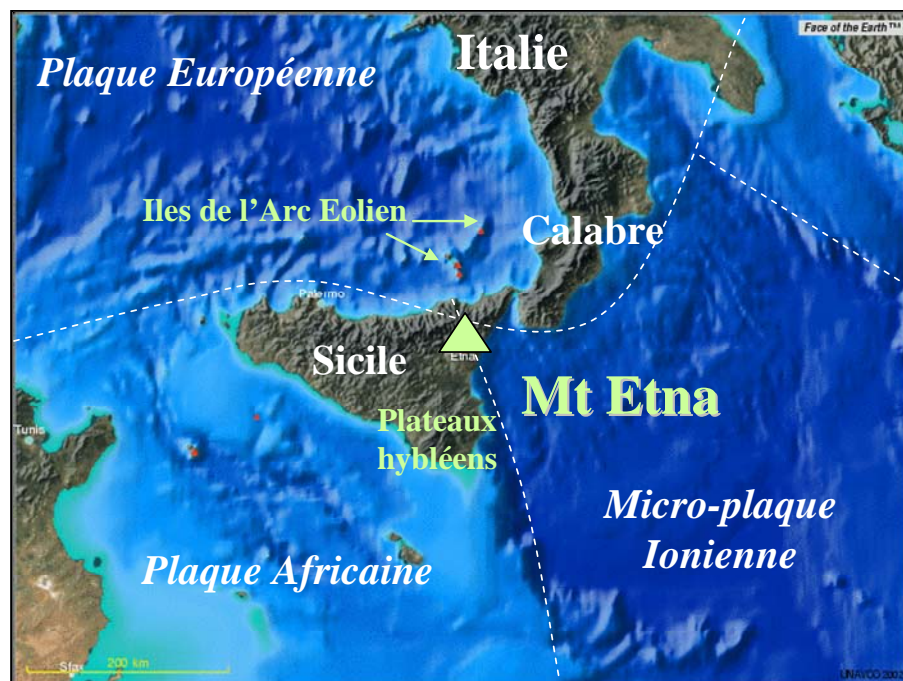
## **L'Etna, un volcan laboratoire pour l'étude des dégazages magmatiques**



L'Etna, situé sur la côte Nord-Est de la Sicile (Italie, Figure I-1), est le volcan le plus haut (3310m au début 2002), le plus large (plus de 1250 km<sup>2</sup>) mais surtout le plus actif d'Europe. Les flancs de l'Etna sont densément peuplés, avec, entre autres, la ville de Catane et ses 350 000 habitants.

La majeure partie des éruptions de ces dernières années s'est produite sur le flanc sud, causant de nombreux dégâts dans une zone largement habitée (menace de villages par les coulées de lave, panaches de cendres recouvrant Catane et bloquant les routes ainsi que l'aéroport) à laquelle se mêle également une activité touristique intense (destruction par les coulées de lave des routes, du téléphérique, de diverses échoppes...). A ce titre, il devient de plus en plus important de pouvoir prévoir ces éruptions et de comprendre les mécanismes éruptifs qui les contrôlent.

Dans ce chapitre, nous résumons, tout d'abord, brièvement le contexte géodynamique et géologique dans lequel s'est édifié l'Etna. Nous effectuons ensuite une synthèse des principaux résultats publiés concernant l'évolution des magmas émis depuis le début des années 1970 ainsi que leurs teneurs en éléments volatils. Enfin, nous insistons sur les données disponibles concernant les éléments volatils dissous dans les magmas récents de l'Etna ainsi que sur les données concernant les flux et la composition des émissions gazeuses.



**Figure I-1.** Localisation de l'Etna par rapport aux plaques Européenne, Africaine et Ionienne. (Source : UNAVCO, 2002)

## I-1. Contexte géodynamique et géologique

### I-1-1. Contexte géodynamique

L'Etna est situé dans un contexte géodynamique complexe, marqué par l'affrontement entre les deux plaques lithosphériques Africaine et Européenne (Figure I-2) et la subduction active de la micro-plaque Ionnienne sous l'arc volcanique Eolien [Selvaggi and Chiarabba, 1995]. De nombreux contextes volcano-tectoniques ont ainsi été suggérés dans la littérature afin d'expliquer l'existence et l'édification de l'Etna : un point chaud [Tanguy et al., 1997 ; Clocchiatti et al., 1998], un processus de rifting asymétrique [Continisio et al., 1997], une dislocation des plaques africaine et européenne au niveau de l'escarpement de Malte [Gillot et al., 1994] (Figure I-2) ou bien encore un processus de «Roll Back» [Gvirtzman and Nur, 1999].

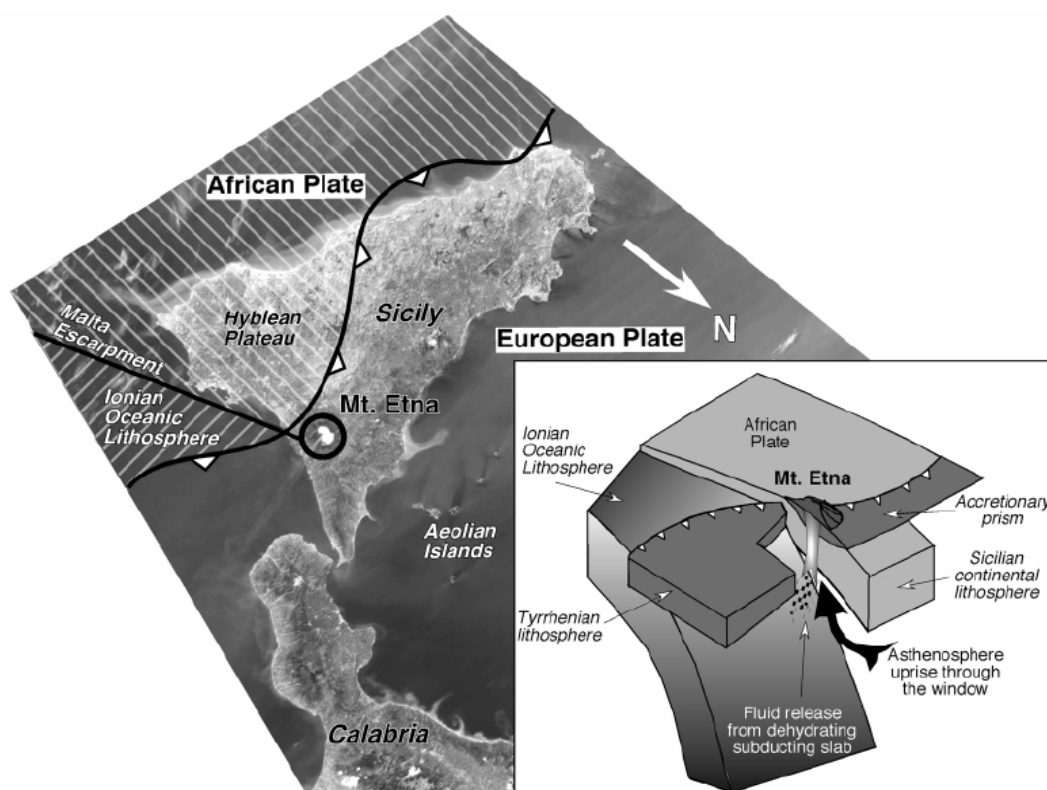


Figure I-2. Contexte géodynamique de l'Etna et « Roll back » de la lithosphère ionienne [Armienti et al., 2002].

Ce dernier modèle, implique une remontée asténosphérique sous l'Etna [voir Armienti et al., 2004, pour revue] associée au retrait progressif (« Roll Back ») de la lithosphère océanique Ionienne [Gvirtzman and Nur, 1999]. D'après ces auteurs, la formation de l'Etna est à relier à un mouvement de succion latéral de matériel asthénosphérique situé sous la plaque africaine, induit par le mouvement de retrait de la plaque ionienne subductée (Figure I-2).

Ce mouvement pousse le matériel asthénosphérique plus loin que le contact entre les plaques, si bien qu'il atteint la base de la croûte (Figure I-2). Une telle hypothèse est corroborée par les données géochimiques de Tonarini et al. [2001] suggérant l'intervention d'un composant fluide d'origine subducté dans la genèse des magmas à l'Etna.

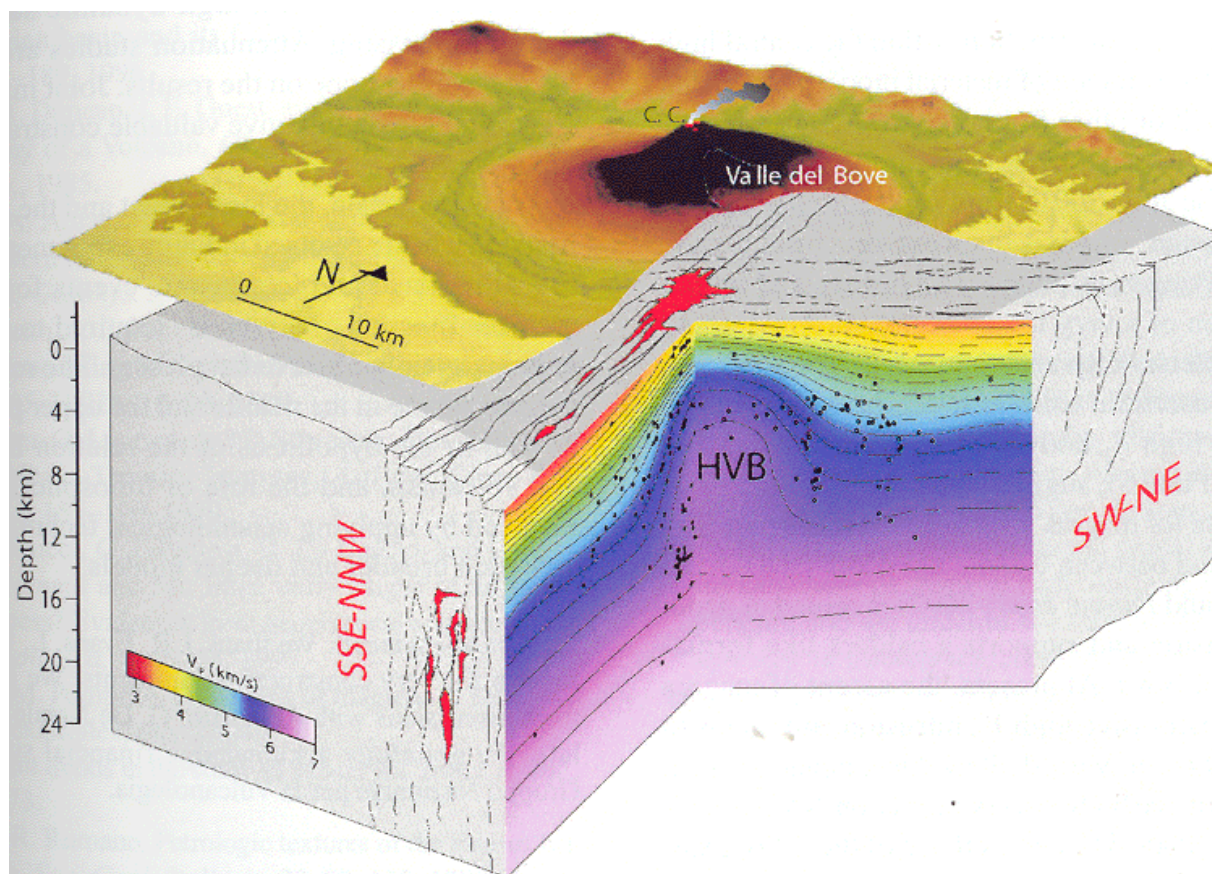
De nombreuses reconstructions par tomographie sismique [Hirn et al., 1991, 1997; Cardaci et al., 1993; De Luca et al., 1997; Villaseñor et al., 1998; Chiarabba et al., 2000 ; Laigle et al., 2000; Aloisi et al., 2002 ; Patané et al., 2002] ont permis de mettre en évidence la structure sous l'Etna. Le volcan repose sur un substratum sédimentaire et métamorphique constitué de deux unités structurales principales [Lentini, 1982]. La première entre 0 et 3-4 km est constituée d'un empilement de nappes de flyschs de nature extrêmement variée (en jaune dans la Figure I-3). La seconde, entre 4-5 et ~10 km, correspond à la plateforme carbonatée Ibléenne (en bleu dans la Figure I-3), légèrement inclinée vers le Nord Est. Ces sédiments reposent eux-mêmes sur 8-10 km de croûte cristalline dont la composition est encore incertaine (de gneiss à granulite).

L'ensemble de ce substratum est recoupé par un gigantesque corps plutonique, marqué par de hauts rapports  $V_p/V_s$  (HVB dans la Figure I-3), qui s'étend depuis la base de la croûte jusqu'au volcan. Sa largeur varie de 8-10 km dans la partie sédimentaire à ~5 km dans la croûte cristalline [Hirn et al., 1991, Chiarabba et al., 2000, 2004]. Ce corps plutonique représente la mise en place successive des drains d'alimentation du volcan depuis le manteau au cours du temps, ainsi que des zones d'accumulation du magma qui dégaze et est recyclé vers le bas par convection gravitationnelle [Allard, 1997]. Il constitue encore à l'heure actuelle une voie préférentielle pour la migration des magmas, comme le montre les données sismiques et les déformations du volcan [e.g. Gresta et al., 1998 ; Patané et al., 2003].

Murru et al. [1999] ont identifié deux anomalies sismiques dans ce corps plutonique, situées respectivement à  $10,5 \pm 3$  km et  $3,5 \pm 2$  km sous le niveau de la mer, qui sont interprétées comme des zones de stockage temporaire de magma. Ces profondeurs coïncident assez bien avec les



transitions géologiques du substratum. Sinon, aucune chambre magmatique de grande importance n'existe à l'heure actuelle sous l'Etna.



**Figure I-3.** Image 3D du soubassement de l'Etna en Tomographie Sismique [Chiarabba et al., 2004]. En jaune : flysch ( $V_p=3.5-4$  km/s) ; en bleu : carbonates ( $V_p=4.5-5.5$  km/s) ; en rose : croûte cristalline ( $V_p\sim 6$  km/s). HVB = corps plutonique

### I-1-2. Edification de l'Etna et évolution de ses magmas

L'Histoire de l'Etna débute il y a environ 600 000 ans et quatre grandes phases dans son édification peuvent être distinguées [Gillot et al., 1994 ; Tanguy et al., 1997 ; Branca, 2003].

*La phase pré-etnéenne (600-250 ka)* essentiellement subaquatique produisant des basaltes tholéitiques (Figure I-4 ; [Rittman, 1973, Gillot et al., 1994 ; Condomines et al., 1995]). Cette phase ne représentant qu'une faible proportion du volume total de l'édifice actuel estimé à  $\sim 250-300$  km<sup>3</sup> [Allard, 1997].

*L'Etna ancien (Phase Timpe, 250-100 ka).* C'est durant cette phase que commence l'édification d'un grand strato-volcan complexe [Romano et al., 1982], de nature tholéitique à alcalin (basaltes

alcalins à mugéarites, Figure I-4). Cette phase est caractérisée par une activité centrale et par une vaste structure de glissement liée aux phénomènes tectoniques et volcaniques qui affecte son flanc oriental.

*Les volcans de la Valle del Bove (80-40 ka).* Cette phase est représentée par des dynamismes surtout effusifs mais aussi explosifs. La composition des laves varie de hawaïte à benmoréite, soit une composition plus différenciée que précédemment (Figure I-4). Ce cycle est marqué par un effondrement gigantesque, en plusieurs épisodes, du flanc oriental et par la formation d'une vaste dépression volcano-tectonique (8 sur 5 km et jusqu'à 1000 m de profondeur) : la Valle del Bove [e.g. Guest et al., 1984 ; Gillot et al., 1994]. Plusieurs centres éruptifs centraux se sont ensuite construits successivement (Roche, Tarderìa, Trifoglieto, Salifizio, Giannicola, Cuvigghiuni).

*Le Mongibello (40 ka à l'actuel) :* c'est durant cette phase que s'édifie l'Etna que nous connaissons actuellement. Les dynamismes éruptifs sont très variés et les éruptions les plus violentes de toute l'histoire du volcan se sont produites durant cette période. La plus remarquable est celle datée à 14 -15 ka qui créa la caldera du Cratère Elliptique (Figure I-5a ; [Gillot et al., 1994 ; Condomines et al., 1995]) et pendant laquelle furent émis les produits les plus différenciés jamais observés (trachytes ; Figure I-4 et [Coltelli et al., 1994 ; Calvari et al., 1994]).

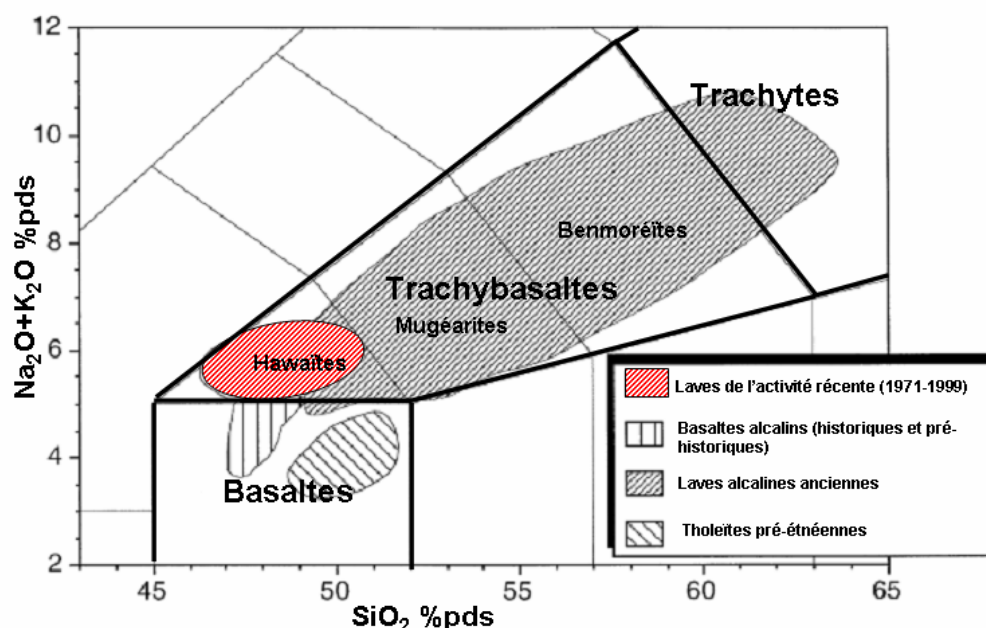
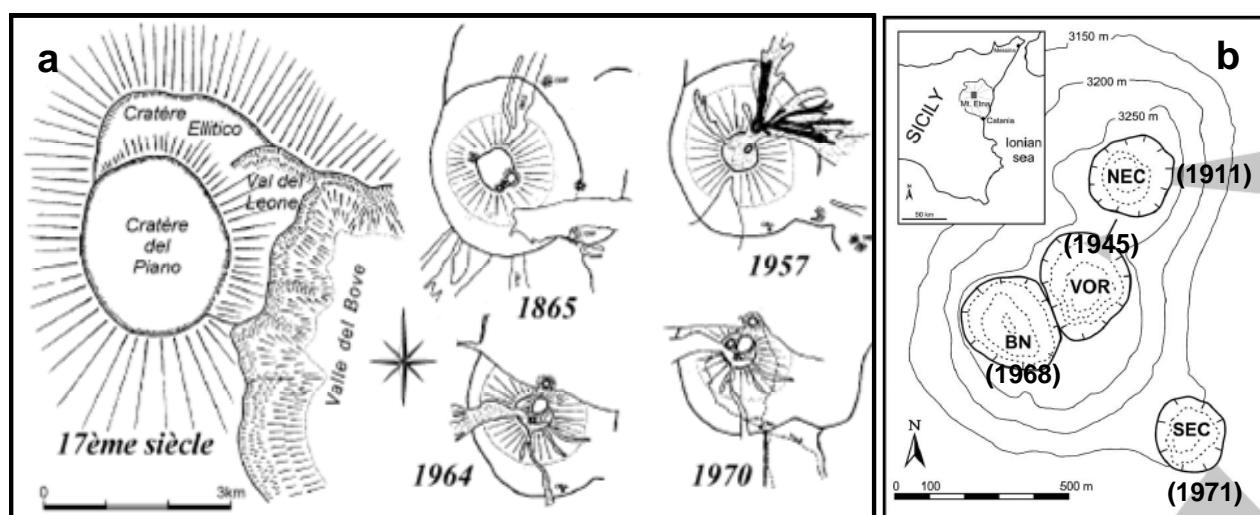


Figure I-4. Diagramme TAS des produits émis à l'Etna durant les périodes préhistoriques et historiques (tiré de [Doglioni et al., 2001])

Depuis l'Antiquité, de considérables changements topographiques se sont produits sur les parties hautes de l'Etna. En particulier, l'éruption Plinienne de -122 av. J.C. crée une immense dépression au sommet, à l'intérieur du Cratère Elliptique : le Cratère del Piano (Figure I-5a). Le cône sommital actuel de l'Etna s'est édifié à l'intérieur de ce vaste cratère. A son sommet et sur ses flancs supérieurs, on trouve les quatre cratères actifs de l'Etna (Figure I-5b): le cratère Nord Est créé en 1911, la Voragine datant de 1945 (et dont le diamètre dépasse 350 m), la Bocca Nuova né en 1968 sur sa bordure Ouest (diamètre supérieur à 300 m), et le cratère Sud Est, le plus récent, apparu en 1971.

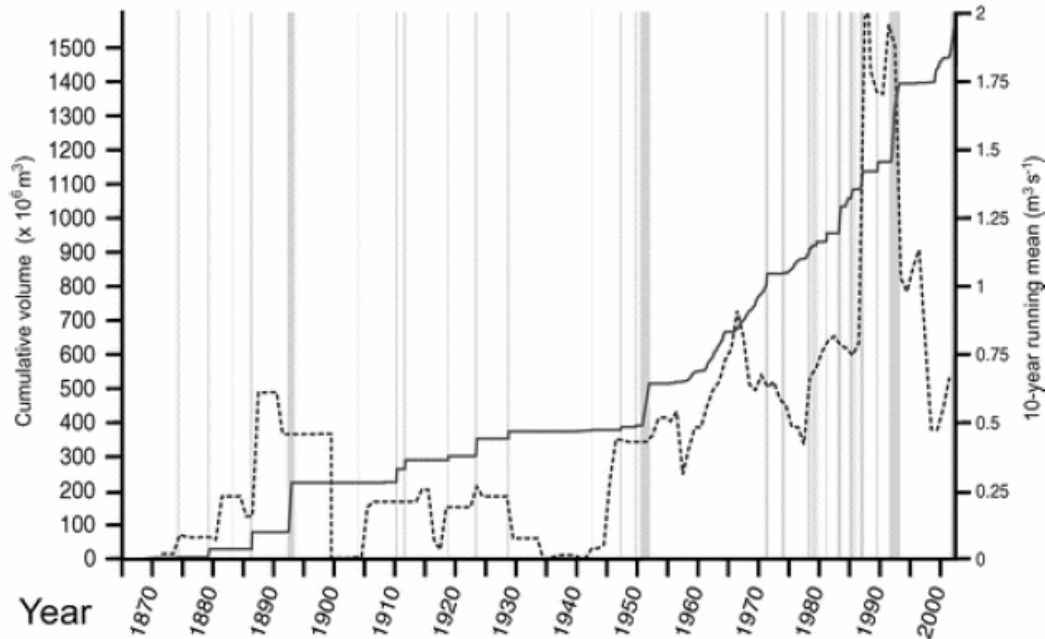


**Figure I-5.** (a) Développement de la zone sommitale du 17<sup>ème</sup> au 20<sup>ème</sup> siècles [Guest, 1973]. (b) Emplacement des cratères sommitaux à l'heure actuelle [Corsaro and Pompilio, 2004c]. Les nombres entre parenthèses correspondent aux années de formation des différents cratères. VOR = Voragine, BN = Bocca Nuova, NEC = Cratère Nord-Est et SEC = Cratère Sud-Est.

## I-2. Evolution de l'activité et de la composition des magmas depuis le début des années 1970

Depuis la moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, et plus spécialement depuis le début des années 70, l'Etna est entré dans un cycle éruptif beaucoup plus intense. En 30 ans se sont ainsi succédées de fréquentes éruptions paroxysmales aux cratères sommitaux (1971-73, 1978-1983, 1988-1991, 1995-2001) ainsi que 13 éruptions latérales, dont trois particulières en 1974, 2001 et 2002-2003,

dues non pas à un simple drainage des conduits centraux, mais à l'intrusion individualisée de dykes depuis la profondeur. Cette intense activité, depuis trois décennies, s'est traduite par une augmentation du taux de production de lave d'un facteur 4-5 ( $\sim 10^6 \text{ m}^3/\text{an}$ ) par rapport au deux siècles précédents (Figure I-6 et [Chester et al., 1985 ; Allard et al., 1997 ; Behncke and Neri, 2003]).



**Figure I-6.** Représentations du volume cumulé de lave éruptée à l'Etna entre 1865 et 2001 (courbe pleine) et de la variation du taux d'effusion moyenné sur 10 ans (courbe en pointillé). Les barres grises représentent les éruptions latérales (tiré de [Behncke and Neri, 2001]).

L'activité que nous avons étudiée dans la période 2000-2003 représente le point culminant d'un sous-cycle initié en juillet 1995. Après deux années d'inactivité totale ayant suivies la grande éruption latérale de 1991-1993 (15 mois,  $0,25 \text{ km}^3$ , [Calvari et al., 1994]), le volcan se remet en activité au travers d'épisodes éruptifs d'intensité croissante aux cratères sommitaux. La recharge du système d'alimentation en magma frais se traduit par une rapide augmentation de l'énergie sismique enregistrée (Figure I-7) et par une dilatation variable mais continue de l'édifice, seulement interrompue lors du soutirage de magma au cours des éruptions (Figure I-8). L'activité sommitale inclue de puissantes fontaines de lave d'abord au cratère Nord-Est (NEC), puis des paroxysmes explosifs dont certains atteignent une intensité sub-Plinienne (cratère central Voragine 22 juillet 1998), une éruption terminale avec débordement de coulées au cratère Bocca

Nuova (octobre-novembre 1999), et ensuite trois séries exceptionnelles de 103 fontaines de lave périodiques au cratère Sud-Est (SEC ; septembre 1998-février 1999, janvier-juillet 2000 ; mai-juillet 2001). Ce développement progressif de l'activité éruptive sommitale, affectant les quatre cratères, traduit la montée en pression du système d'alimentation superficiel due à sa recharge en magma [e.g. Patanè et al., 2003, Behncke and Neri, 2003]. Celle-ci débouche sur deux éruptions latérales successives, en juillet-août 2001 puis en octobre 2002 – janvier 2003, qui sont exceptionnelles par leur explosivité et par leur production simultanée de deux magmas différents, dont un magma basaltique, le plus primitif observé à l'Etna depuis >140 ans [Pompilio and Rutherford, 2002 ; Clocchiatti et al., 2004 ; Métrich et al., 2004 ; Spilliaert et al., sous presse].

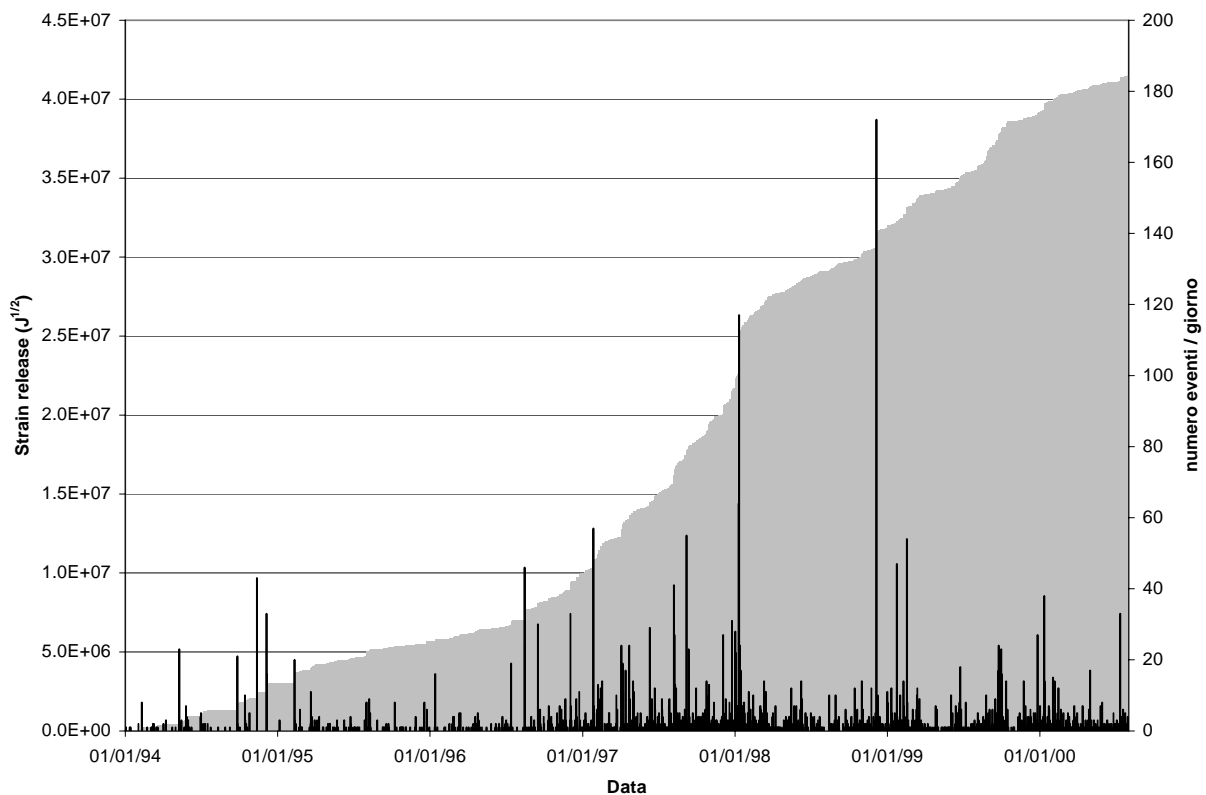
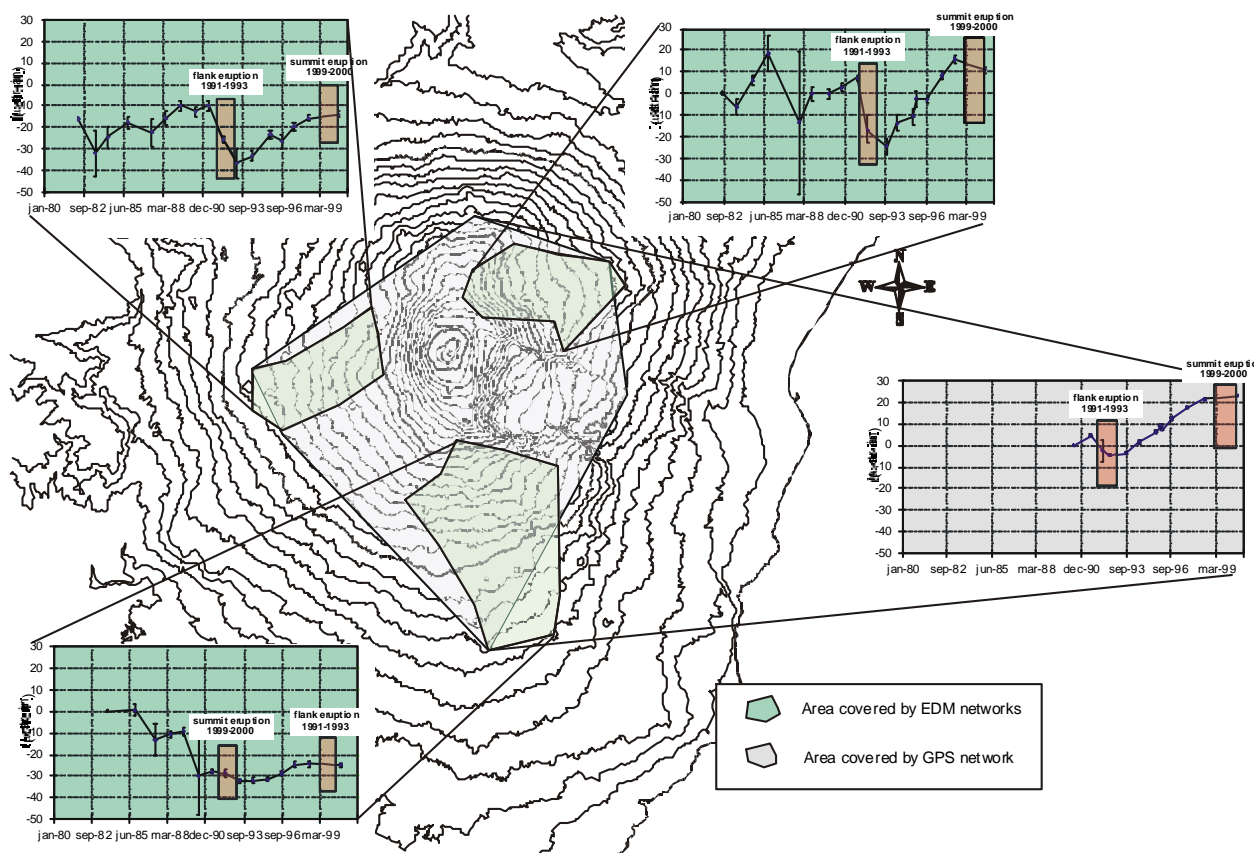


Figure I-7. Energie sismique cumulée relâchée de 1994 à 2001 (source: Rapport Système Poseidon, sept. 2000).





**Figure I-8.** Dilatation surfacique des flancs de l'Etna entre 1980 et 2000 obtenues par inversion des données enregistrées par les mesures EDM et GPS. Noter les dilatations pré- et post-éruptives dues aux recharges du système en magma, et les contractions dues à l'extrusion de magma lors des éruptions (barres marrons). Les modèles indiquent une source de déformations située à des profondeurs comprises entre 5 et 10 km sous le niveau de la mer (Rapport Système Poseidon, 2000).

En effet, une autre caractéristique remarquable du cycle éruptif récent de l'Etna est l'évolution spectaculaire de la géochimie des laves émises par rapport aux laves pré-1970. L'éruption latérale de 1974 marque le début cette évolution. Contrairement à tous les produits antérieurs et contemporains, ses laves sont beaucoup plus primitives (à la limite entre basalte et trachybasalte) et sont totalement dépourvues de phénocristaux de plagioclase [Tanguy and Kieffer, 1976]. Elles sont, de plus, significativement enrichies en alcalins ( $K_2O \sim 1,9 \%$ ,  $Rb \sim 46$  ppm ; Figure I-9 et [Tanguy and Kieffer, 1976]), et leurs rapports  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (0,70355) et  $^{226}Ra/^{230}Th$  (2,56 ; Figure I-10 et [Condomines et al., 1987]) sont plus élevés que ceux des laves

historiques (respectivement,  $< 0.70350$  et  $< 2$ ). Comme il a été démontré depuis, cette éruption de 1974 marque la première extrusion directe d'un nouveau magma alimentant le volcan.

L'influence de ce magma se manifeste ensuite dans les éruptions ultérieures par un enrichissement progressif des laves émises en alcalins (Figure I-9 ; [Joron and Treuil, 1984 ; Clocchiatti et al., 1988 ; Tanguy et al., 1997]), en  $^{226}\text{Ra}$  (Figure I-10 ; [Condomines et al., 1987, 1995]), en Sr radiogénique (Figures I-11a et b ; [Armienti et al., 1989, 2002 ; Condomines et al., 1995 ; Tonarini et al., 1955, 2001]), en Pb [Condomines et al., 1995] et même en  $^{11}\text{B}$  (Figure I-11a ; [Tonarini et al., 2001]).

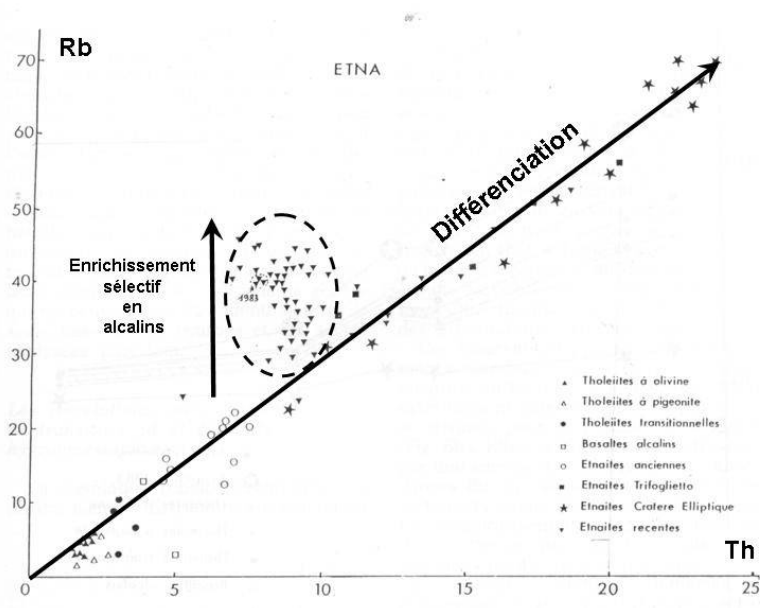
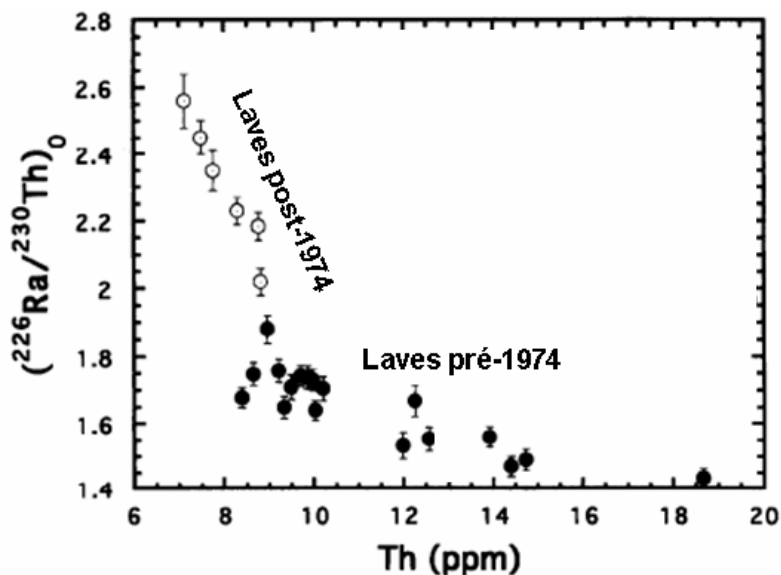


Figure I-9. Teneurs en rubidium et thorium des laves de l'Etna (adapté de [Clocchiatti et al., 1988]). Les laves récentes (post-1974) sont enrichies sélectivement en alcalins.

Figure I-10. Evolution du rapport  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  dans les laves de l'Etna (adapté de [Condomines et al., 1995]). Les laves post-1974 (ronds blancs) sont enrichies en  $^{226}\text{Ra}$  par rapport aux laves pré-1974 (ronds noirs).



Deux principales hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine des différents enrichissements :

- 1- Une contamination crustale superficielle expliquant l'enrichissement sélectif en alcalins des magmas par des fluides dérivés des séries de flyschs (Figure I-3) constituant la partie superficielle du soubassement sédimentaire de l'Etna [Joron and Treuil, 1984 ; Clocchiatti et al., 1988 ; Michaud, 1991 ]. Cependant, Marty et al. [1994] n'ont constaté aucune contamination crustale majeure en hélium radiogénique, le rapport isotopique de l'hélium dans les laves post-1974 ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 6,7 \pm 0.4 R_a$ ) étant sensiblement le même que pour les produits pré-1974.
- 2- un processus profond impliquant un manteau contaminé par des fluides aqueux [Condomines et al., 1987 ; Tonarini et al., 2001 ; Armienti et al., 2002], soit par un composant de type « arc » dans les magmas primaires [Schiano et al., 2001]. L'hypothèse d'un fluide contaminant dérivé de la plaque ionienne subductée est développée essentiellement sur la base des données isotopiques en B, Sr et Nd [Condomines et al., 1987 ; Tonarini et al., 2001]. L'augmentation progressive des valeurs en  $\delta^{11}\text{B}$  et du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans les laves au cours du temps, est interprétée comme le résultat d'un simple mélange entre la source mantellique et un fluide aqueux (Figure I-11a ). Le modèle de mélange est aussi cohérent avec l'anti-corrélation en isotopes du Sr et du Nd. Ceci n'exclut pas pour autant la possibilité d'une contamination tardive mineure liée aux sédiments superficiels [Condomines et al., 1995 ; Tonarini et al., 2001 ; Armienti et al., 2002]. Armienti et al. [2002] ont ainsi démontré sur la base des co-variations des rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que la contamination par les sédiments superficiels ne pouvait excéder 5% (lignes grises dans la Figure I-11b).

Les données, présentées au Chapitre III, concernant les produits émis durant la période 2000-2003 permettront d'apporter de nouveaux éléments permettant d'éclaircir ce problème.



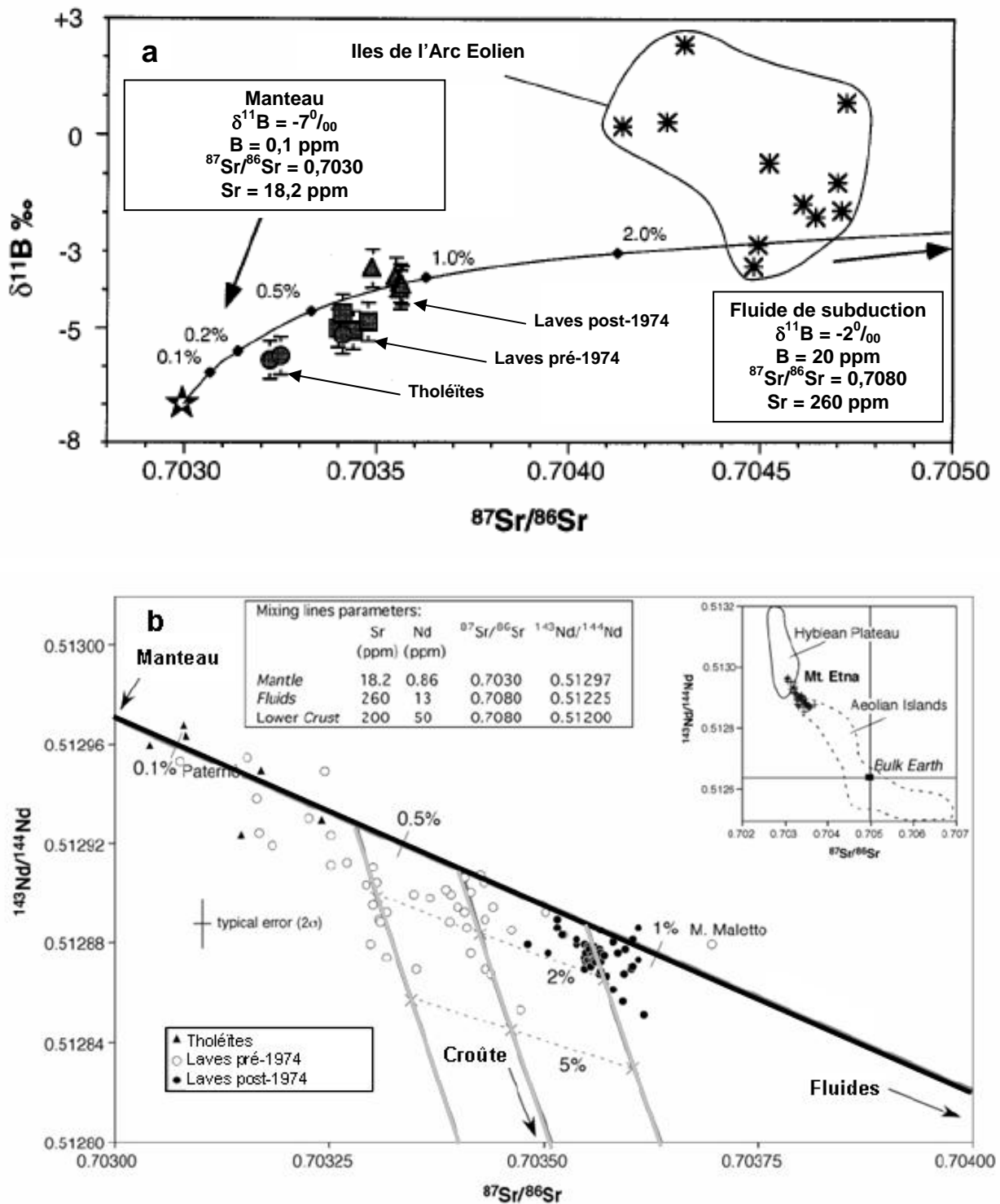


Figure I-11. Variation des rapports isotopiques  $\delta^{11}\text{B}$  (a) et  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (b) en fonction du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans les laves de l'Etna (adapté de [Tonarini et al., 2001, Armienti et al., 2002]). On note un enrichissement en Sr radiogénique et en  $^{11}\text{B}$  dans les laves post-1974. Les courbes noires représentent un mélange entre un manteau appauvri et un fluide issu de la subduction.

### I-3. Composition chimique, isotopique et flux des émissions gazeuses

Une autre des caractéristiques principales de l'Etna est l'émission persistante et massive de gaz, même en périodes non éruptives [Allard et al., 1991]. Ce volcan est donc un site de choix pour étudier les émissions gazeuses. Les premières études furent initiées dès la fin des années 1960 par H. Tazieff et son équipe [Le Guern, 1972 ; Huntingdon, 1973 ; Haulet et al., 1977 ; Allard, 1978]. Depuis lors, les émissions de l'Etna ont fait l'objet de nombreux travaux impliquant différentes approches méthodologiques afin de comprendre les relations causales et temporelles entre le dégazage magmatique et l'activité éruptive.

La composition des gaz magmatiques de l'Etna est dominée par la vapeur d'eau (80-97 %mol), suivie du CO<sub>2</sub>, du SO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>S ≤ 10%) et des halogènes (HCl, HF, HBr...) [Le Guern, 1972 ; Huntingdon, 1973 ; Allard, 1978, 1986 ; Le Guern et al., 1988 ; Allard et al., 1991 ; Allard and Burton, 2003], auxquels s'ajoutent des chlorures et fluorures métalliques abondants [ex : Le Guern et al., 1988 ; Andres et al., 1993 ; Gauthier and Le Cloarec, 1998]. La composition isotopique de ces gaz magmatiques, des émanations diffuses périphériques, et des gaz dissous dans les aquifères indique une origine essentiellement mantellique pour le soufre ( $\delta^{34}\text{S} = +0,8$  à  $+2,6$  ‰ ; Allard [1986]), le CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = -4$  à  $-2$  ‰ ; [Allard, 1978, 1986 ; Allard et al., 1997 ; Giammanco et al., 1998]) et l'hélium (7-7,5 Ra ; [Marty et al., 1994, Allard et al., 1991, 1997 ; Caracausi et al., 2003]). On verra au Chapitre V que l'interprétation des quelques rares données isotopiques sur la vapeur d'eau est plus complexe [Allard, 1978, 1986].

La mesure des flux massiques de gaz émis ajoute des données quantitatives sur les bilans de dégazage. Le flux de SO<sub>2</sub> à l'Etna a été mesuré par spectrométrie de corrélation UV (COSPEC) ponctuellement depuis 1975 [e.g. Malinconico, 1979 ; Allard et al., 1991], puis en routine depuis 1987. Cette méthode de télédétection a permis d'estimer les flux moyens de SO<sub>2</sub> émis par l'Etna et d'évaluer la relation pouvant exister entre dégazage du soufre et activité éruptive.

Le flux moyen de SO<sub>2</sub> a été évalué à 5000 tonnes/jour sur la période 1975-2001 (Figures I-12 ; [Allard et al., 1991 ; Caltabiano et al., 1994, 2004 ; Allard, 1997 ; Bruno et al., 1999]), avec cependant de fortes variations (de 1000 à 25000 tonnes/jour ; Figure I-12) directement liées à l'intensité de l'activité. De plus, si l'on compare cette valeur moyenne avec la quantité totale de SO<sub>2</sub> émise annuellement par le volcanisme à travers le monde [e.g. Stoiber et al., 1987 ; Andres

and Kasgnoc, 1998], il est impressionnant de constater que l'Etna y contribue à hauteur d'environ 10 %. Néanmoins, depuis la fin de l'éruption de flanc de 2001, le flux de SO<sub>2</sub> a drastiquement chuté, passant en moyenne à 1000-2000 tonnes/jour (Figure I-12), ceci étant seulement interrompu par les deux éruptions de 2002-2003 et 2004-2005. Ce point sera abordé ultérieurement dans le Chapitre III.

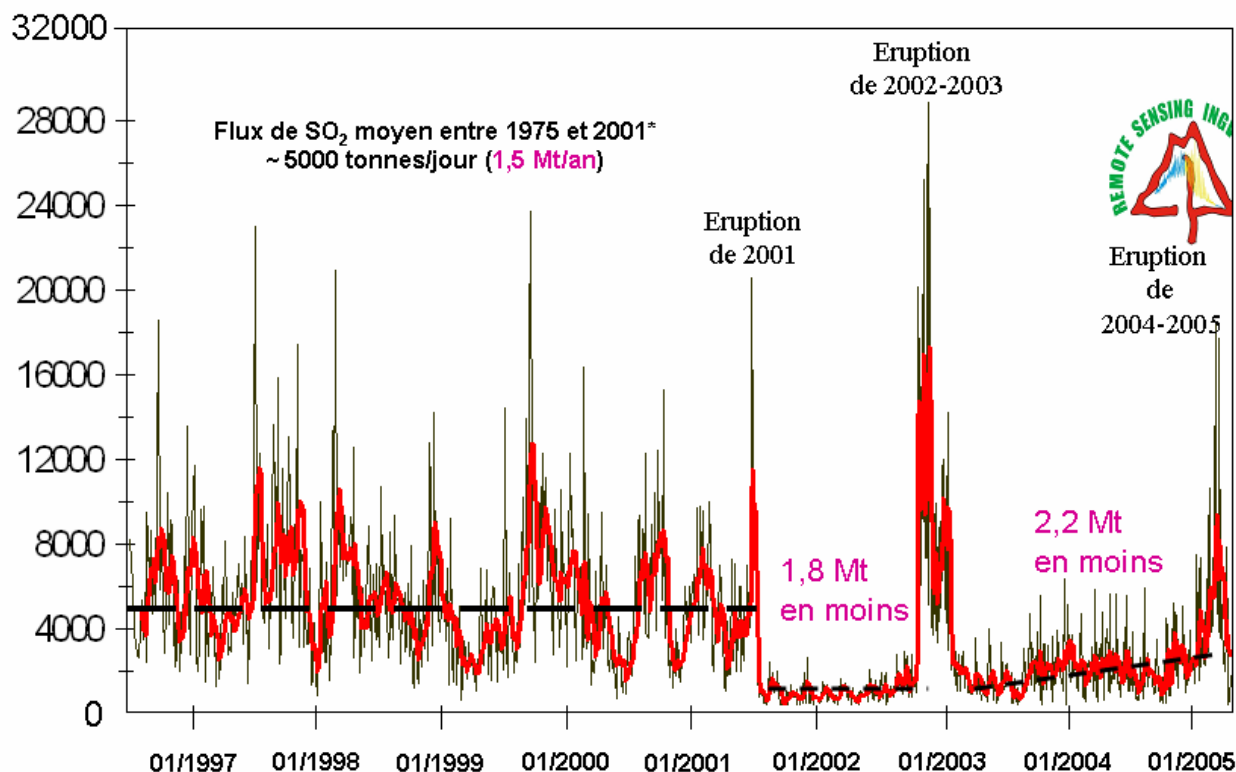


Figure I-12. Flux de SO<sub>2</sub> émis à l'Etna entre 1996-2005 (modifié du site web INGV). \*Le flux moyen de SO<sub>2</sub> a été évalué d'après [Allard et al., 1991; Caltabiano et al., 1994, 2004 ; Allard, 1997 ; Bruno et al., 1999]. On note la chute drastique du flux de SO<sub>2</sub> après l'éruption de 2001, seulement interrompue par les deux éruptions de 2002-2003 et 2004-2005.

A partir de ce flux de SO<sub>2</sub> et des teneurs en soufre dissoutes dans le magma (voir section suivante sur les inclusions vitreuses), le volume cumulé de magma ayant dégazé durant la période 1975-1995 a été évalué à 3,5 km<sup>3</sup> au minimum (Figure I-13 ; [Allard, 1997]). Or, seulement 10-20% de ce volume ont réellement été extrudés dans la même période. Excluant une possible contamination crustale (les émissions gazeuses ayant des rapports isotopiques entre 0,2 et 2,2 ‰ proches de ceux du manteau [Allard, 1986]) ou un entraînement du soufre par l'exsolution de

CO<sub>2</sub> en profondeur, Allard [1997] a montré que l'excédent de soufre dégazé doit provenir d'un dégazage différentiel (intrusif), soutenu par une convection rapide qui permet un recyclage gravitationnel du magma dégazé (plus dense) et une réalimentation équivalente en magma frais non dégazé. Il est probable [Allard, 1997] qu'une fraction importante du magma dégazé recyclé soit au final stockée sous l'édifice, dans le substratum sédimentaire, contribuant ainsi à l'accrétion du vaste corps plutonique détecté sous l'Etna (Figure I-3). Il est intéressant de noter, en effet, que le volume de ce corps plutonique ( $\sim 10^3$  km<sup>3</sup>) est supérieur à celui du volcan d'un facteur 3-4, ce qui correspond au rapport moyen entre volume dégazé et volume érupté déduit du flux de SO<sub>2</sub> excédentaire [Allard, 1997]. Ces observations ont donc des implications importantes pour comprendre le mode de fonctionnement de l'Etna et la dynamique des dégazages magmatiques.

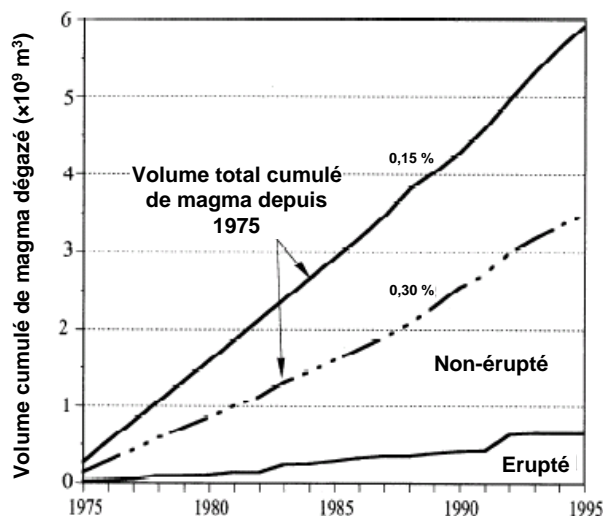


Figure I-13. Volumes cumulés de magma dégazé érupté et non-érupté (adapté de [Allard, 1997]). Les deux courbes donnant le volume total de magma dégazé représentent les limites inférieures et supérieures de l'estimation du volume non-érupté, respectivement évaluée pour une perte en soufre du magma de 0,30 et 0,15 % (valeurs estimées à partir des inclusions vitreuses).

A partir des flux de soufre et du rapport CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> dans les émissions gazeuses, Allard et al. [1991] ont également estimé le taux d'émission de CO<sub>2</sub> par les cratères sommitaux. Celui-ci varie entre 7 et  $13 \times 10^6$  tonnes/an. C'est supérieur d'un ordre de grandeur au taux annuel reporté pour le Kilauea et est équivalent à environ 10% des flux globaux de CO<sub>2</sub> par le volcanisme subaérien [Gerlach, 1991]. En combinant le rapport molaire CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> moyen ( $\sim 3,5$ ) dans les émissions sommitales (panache) à la teneur initiale en soufre du magma, la teneur en CO<sub>2</sub> des magmas primaires de l'Etna a été estimée à  $\sim 1,5$  % poids [Allard et al., 1999], ce qui est également très supérieur à l'estimation pour le magma parental du Kilauea (0,7 % poids, [Gerlach et al., 2002]).

Une telle teneur implique une exsolution commençante du CO<sub>2</sub> dans le manteau, en accord avec les observations par Clocchiatti et al. [1992] d'inclusions fluides de CO<sub>2</sub> pur piégées à des pressions de ~7 kbar dans des basaltes d'Aci Castello (éruption de 1169).

De plus, il a été montré que des quantités importantes de CO<sub>2</sub> d'origine magmatique s'échappent aussi au travers des flancs orientaux et méridionaux du volcan [Allard et al., 1991 ; Giammanco et al., 1995], contribuant entre 1 et 5×10<sup>6</sup> tonnes/an [D'Alessandro et al., 1997 ; Allard et al., 1997]. Le taux global d'émission de CO<sub>2</sub> par l'Etna atteint donc environ 8-18×10<sup>6</sup> tonnes/an. Giammanco et al. [1995, 1998] ont suggéré que les variations temporelles des émissions périphériques de CO<sub>2</sub> peuvent être corrélées à l'activité volcanique et constituer un bon précurseur des recharges en magma depuis la profondeur. Comparant les émissions de CO<sub>2</sub> émis sur les flancs du volcan au flux de SO<sub>2</sub> émis aux cratères dans la période 1997-1999, Bruno et al. [2001] ont proposé un modèle dans lequel un accroissement des émissions de CO<sub>2</sub> précède l'intrusion profonde du magma et l'augmentation du flux de SO<sub>2</sub> aux cratères. Le suivi simultané des émissions gazeuses sommitales et périphériques peut donc constituer une bonne approche pour détecter les précurseurs des changements d'activité de l'Etna.

Enfin, la mesure simultanée des concentrations en soufre, chlore et fluor dans le panache sommital de l'Etna, soit par filtration [Andres et al., 1993 ; Pennisi and Le Cloarec, 1998 ; Aiuppa et al., 2002] soit récemment par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en parcours ouvert (OP-FTIR) [Francis et al., 1998 ; Allard et al., 2001 ; Burton et al., 2003 ; Andronico et al., 2005 ; Allard et al., 2005], a permis de mettre en évidence des variations significatives des rapports S/Cl et Cl/F liées aux variations de l'activité éruptive (respectivement, entre 0,2 et 20 et entre 1 et 14, en mole). Les flux correspondants de HCl et HF varient entre 260-1500 et de 40-180 tonnes/jour [Francis et al., 1998 ; Pennisi and Le Cloarec, 1998]. Depuis mai 2000, le suivi en routine des rapports SO<sub>2</sub>/HCl, SO<sub>2</sub>/HF, HCl/HF dans le panache de l'Etna par spectrométrie OP-FTIR permet de connaître l'évolution du dégazage magmatique à haute fréquence temporelle, et a aussi permis de mesurer la composition complète des gaz magmatiques émis lors de fontaines de lave (2000 [Allard et al., 2005] et 2001 [Allard et al., 2003]) et lors des éruptions latérales de 2001 [Allard et al., 2001] et 2002-2003 [Andronico et al., 2005]. Les résultats obtenus seront discutés à la lumière de nos résultats dans le Chapitre IV.

#### I-4. Inclusions vitreuses : apport à la compréhension de l'évolution chimique des magmas et sur les constituants volatils dissous

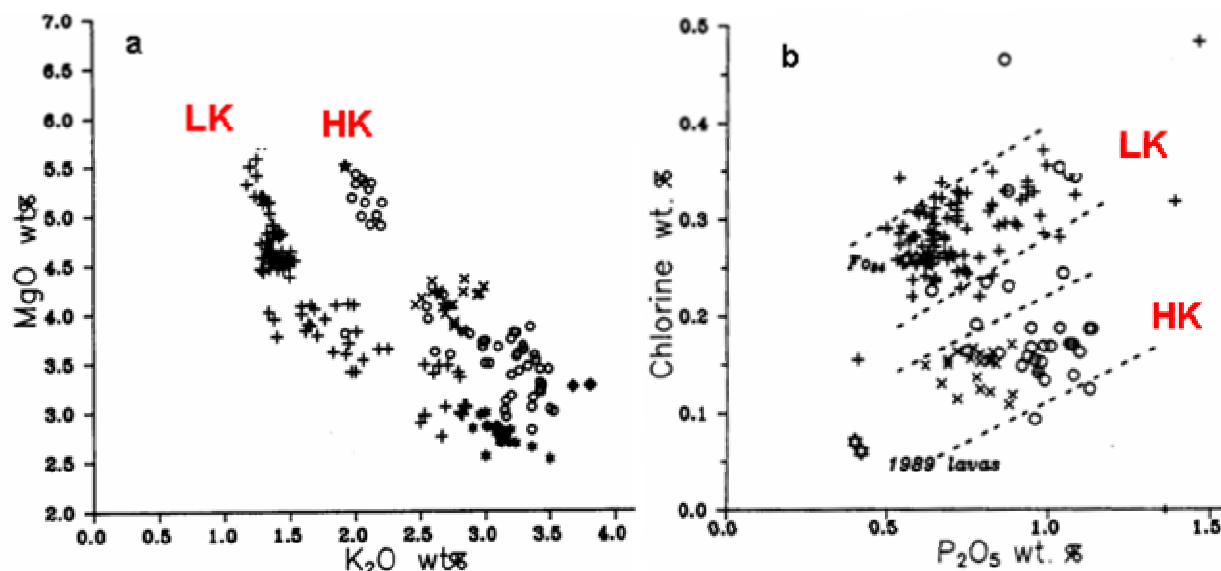
Le comportement des volatils dissous dans les inclusions vitreuses a été essentiellement étudié dans les produits de la période historique [Clocchiatti and Métrich, 1984 ; Métrich et Clocchiatti, 1989 ; Métrich et al., 1993]. Ces données concernent les éruptions de 1329 (Mont Rosso), 1669 (Monts Rossi), 1763 (Montagnola), 1865 (Mont Sartorio) et 1869 (Monts Silvestri). Les olivines les plus primitives ( $Fo_{82-78}$ ) ont piégé un liquide caractérisé par de hautes teneurs en  $MgO$  (6-6,5 %), de faibles concentrations en  $K_2O$  (1,1-1,4 % ; LK dans les Figure I-14a) et un rapport  $P_2O_5/K_2O$  constant ( $\sim 0,9$ ). Les teneurs en soufre (0,22-0,30 %) et chlore (0,17-0,23 % ; LK dans les Figure I-14b) de ce magma sont élevées et co-varient avec  $K_2O$ , définissant rapport  $S/Cl$  de  $1,4 \pm 0,3$ . Les teneurs en eau mesurées dans ces inclusions sont également élevées (2,2-2,3 % ; [Métrich et al., 1993]), alors que celle en  $CO_2$  sont faibles ( $515 \pm 90$  ppm [Métrich and Clocchiatti, 1989]). Des olivines plus riches en fer ( $Fe_{75-72}$ ) ont, elles, piégé un liquide un peu plus évolué (jusqu'à  $\sim 3$  % de  $K_2O$ ) mais conservant un rapport  $P_2O_5/K_2O$  de  $\sim 0,9$ . Comparés aux inclusions décrites précédemment, ce magma est appauvri en soufre (0,15-0,07 %) et enrichi en chlore (jusqu'à 0,30 %). Enfin, les verres matriciels sont évolués, de composition variable ( $K_2O = 2,2-3,3$  %) et mettent en évidence un dégazage important du soufre (90%) mais plus limité du chlore (40-50%) [Métrich and Clocchiatti, 1989].

La première étude détaillée des produits émis après 1974 fut effectuée par Métrich et al. [1993]. Ces auteurs ont étudié les inclusions vitreuses des olivines des scories de l'activité 1989-1990 et ont montré la coexistence et l'évolution de magmas différents par leur teneur en alcalins.

La première série trace l'évolution caractéristique de l'activité historique à partir d'un magma primitif contenant 1,3 % de  $K_2O$  et riche en éléments volatils ( $S \sim 0,29$  % ;  $Cl \sim 0,26$  % ;  $F \sim 0,075$  % ; LK dans les Figure I-14a et 14b). Ce magma est typique de ceux émis avant 1974.

La seconde montre une évolution à partir d'un magma caractérisé par une forte teneur en potassium ainsi que de plus faibles concentrations en chlore (HK dans les Figure I-14a et 14b) par rapport à celles des magmas pré-1974. Les inclusions piégées dans les olivines les plus primaires ( $Fe_{79,6}$ ) ont, en moyenne, 2,05% de  $K_2O$ , 0,72 % de  $P_2O_5$ , 0,34 % de S et 0,19 % de Cl. Cette population d'inclusions ainsi que les verres matriciels qui lui sont associés définissent une

évolution significativement différente de celle des magmas pré-1974. Métrich et al. [1993] ont alors suggéré la possibilité d'un mélange entre ces deux magmas à des profondeurs relativement faibles dans les conduits.



**Figure I-14.** Evolution (a) de MgO en fonction de  $K_2O$  et (b) de Cl en fonction de  $P_2O_5$  dans les inclusions vitreuses et les verres matriciels [Métrich et al., 1993]. Il est possible de distinguer deux évolutions, soit à partir d'un magma primitif pauvre en potassium et riche en chlore (LK, constitué ici des produits émis en 1869 et 1990), soit à partir d'un magma plus riche en  $K_2O$  et appauvri en Cl (HK constitué ici des échantillons de 1989 et 1990). On note la présence simultanée des deux liquides en 1990.

Plusieurs autres études sur les inclusions contenues dans les produits des activités sommitales de 1983 [Tanguy and Clocchiatti, 1984], 1991-1993 [Armienti et al., 1994] et 1997-1999 [La Delfa et al., 2001; Moretti, 2001] ont aussi mis en évidence de telles variations dans les teneurs en potassium et en chlore des inclusions vitreuses. A la relecture de ces données, on peut donc penser que des magmas différents par leur teneur en potassium coexistaient dans les conduits, au moins dans les années 1980-1990.

L'ensemble de ces études a permis de mettre en évidence les fortes teneurs en volatils dissous dans les magmas les plus primitifs émis durant l'activité historique et actuelle de l'Etna, qu'ils soient riches ou non en alcalins :  $\sim 2-3$  % d'eau,  $\sim 0,3$  % de soufre,  $\sim 0,17-0,25$  % de chlore et  $\sim 0,075$  % de fluor. On soulignera aussi, que des teneurs élevées en eau (2,5-3%) ont été mesurées

dans les inclusions vitreuses des produits émis lors de l'éruption Plinienne datée à 122 avant J.C. [Del Carlo and Pompilio, 2004] et lors de l'éruption sub-Plinienne (3930 BP) qui a produit les magmas les plus primaires jusqu' alors connus à l'Etna [Corsaro and Pompilio, 2004a].

### **I-5. L'Etna : un volcan laboratoire remarquable pour notre étude**

Le rappel des connaissances effectué ci-dessus montre combien l'Etna est un volcan remarquable pour mieux comprendre le comportement des constituants volatils dans les magmas et dans la phase gazeuse, et la dynamique des dégazages magmatiques en relation avec les styles éruptifs.

Les résultats sur les inclusions vitreuses piégées dans les olivines des produits émis entre 2000 et 2002 présentés dans ce mémoire de thèse permettent d'élucider pour la première fois les mécanismes de dégazage qui contrôlent l'activité éruptive en surface. D'autre part, ils fournissent une base de référence pour interpréter les variations de composition chimique et de flux dorénavant suivies en routine par méthodes de télédétection.





# **Chapitre II**

—

## **Méthodologie et procédures analytiques**



Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie utilisée dans le cadre de cette étude. Après une brève description des méthodes de sélection et de préparation des échantillons, nous présenterons les différentes procédures analytiques employées afin de caractériser les roches totales, les olivines et leurs inclusions vitreuses ainsi que les verres matriciels. Les points importants de ces deux étapes sont résumés en Figure II-1. Enfin, les deux derniers volets de ce chapitre seront consacrés à l'évaluation des modifications des inclusions après piégeage ainsi qu'au choix des différents modèles permettant d'évaluer la pression de piégeage des inclusions vitreuses et, par conséquent, la profondeur à laquelle le minéral hôte a cristallisé.

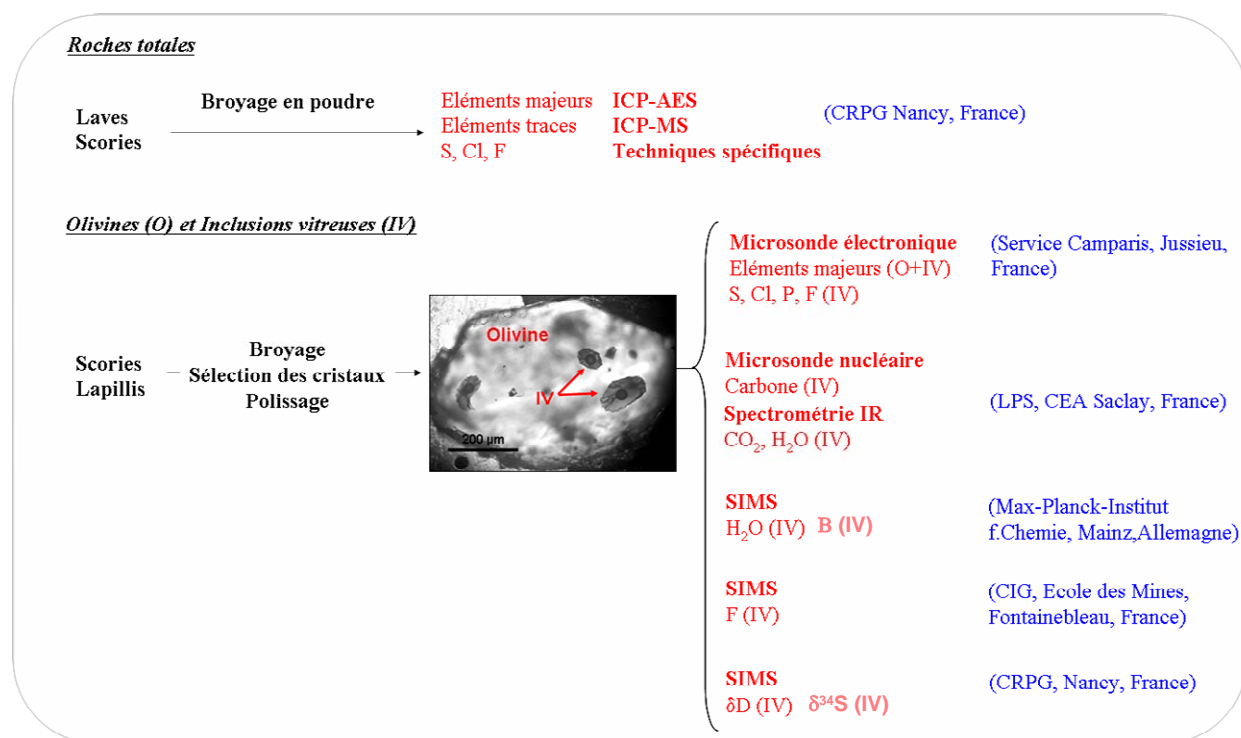


Figure II-1. Méthodologie expérimentale utilisée lors de cette étude. Différentes méthodes analytiques peuvent avoir été utilisées pour caractériser un même élément (e.g. F, H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> dans les inclusions vitreuses). L'utilisation de standards permet alors de pouvoir directement comparer les mesures effectuées avec ces différentes techniques. Voir texte.

## II-1. Choix et préparation des échantillons

La sélection des échantillons est un point crucial car, de la qualité de l'échantillon dépend, bien souvent, la qualité des données obtenues. Lorsque ce fut possible (par exemple, lors de l'éruption de 2002), un échantillonnage régulier des produits effusifs (laves) et explosifs (scories, lapillis) lors d'un même épisode éruptif a été effectué. Dans le cas où l'échantillonnage ne put être effectué de manière régulière, une attention toute particulière fut apportée à prélever des échantillons frais non altérés. Un récapitulatif des échantillons étudiés pour la période éruptive 2000-2002 est présenté dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Echantillons de la période 2000-2002 à l'Etna analysés lors de notre étude. Seuls les produits explosifs (lapillis et scories) ayant subi un refroidissement rapide, ainsi qu'une lave trempée dans l'eau lors de son émission, ont été sélectionnés pour l'étude des olivines et de leurs inclusions vitreuses.

	Type	Date	Lieu d'émission	Analyses	
				Roches totales	Olivines/inclusions
Activité explosive janvier - août 2000					
13 CSE	Scorie	16/04/2000	flanc sud		x
19 CSE	Scorie	15/05/2000	flanc sud		x
26 CSE	Scorie	18/05/2000	flanc sud	x	
34b CSE	Scorie	01/06/2000	flanc sud		x
38 CSE	Scorie	08/06/2000	flanc sud	x	
39 CSE	Lave	14/06/2000	flanc sud	x	
Activité explosive mai - juillet 2001					
SE 180501	Lave	18/05/2001	flanc sud		x
SE 070601	Scorie	07/06/2001	flanc sud	x	
SE 150601	Scorie	15/06/2001	flanc sud	x	
SE 070701	Scorie	07/07/2001	flanc sud	x	
Eruption latérale de 2001 (juillet-août 2001)					
UV1 2700 m	Scorie	17/07/2001	flanc sud	x	x
LV1 2100 m	Scorie	22/07/2001	flanc sud	x	x
LV2 2550 m	Scorie	28/07/2001	flanc sud	x	x
LV2 2550 m	Lave	28/07/2001	flanc sud	x	x
LV2 2550m	Lapillis	28/07/2001	flanc sud	x	x
LV2 2550m	Lapillis	28/07/2001	flanc sud	x	x

Tableau II-1. Echantillons analysés lors de notre étude (suite).

	Type	Date	Lieu d'émission	Analyses	
				Roches totales	Olivines/inclusions
Eruption latérale de 2002-2003 (octobre 2002 - janvier 2003)					
ET02PA 1	Lave	28/10/2002	flanc sud	x	
ET02PA 2	Lave	28/10/2002	flanc sud	x	
ET02PA 4	Lapillis	27-28/10/2002	flanc sud	x	
ET02PA 7	Lapillis	27-28/10/2002	flanc sud		x
ET02PA 8	Lapillis	27-28/10/2002	flanc sud	x	x
ET02PA 5	Lapillis	29/10/2002	flanc sud	x	x
ET02PA 15	Lapillis	11/11/2002	flanc sud		x
ET02PA25	Lave	14/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA23	Scorie	15/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA26	Lave	15/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA24	Lapillis	21/11/2002	flanc sud	x	x
ET02PA27	Lave	22/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA29	Lave	22/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA28	Lave	23/11/2002	flanc sud	x	
ET02PA36	Lapillis	07/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA33	Scorie	08/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA35	Lapillis	09/12/2002	flanc sud	x	x
ET02PA37	Lapillis	09/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA34	Scorie	09/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA32	Lave	10/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA31	Lave	11/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA30	Lave	16/12/2002	flanc sud	x	
ET02PA 3	Lave	30/10/2002	flanc nord	x	
ET02PA 17	Lave	04/11/2002	flanc nord	x	
ET02PA 18	Lave	04/11/2002	flanc nord	x	

### II-1-1. Echantillons pour l'analyse des roches totales

35 échantillons de laves, scories et lapillis ont été sectionnés pour être analysés en roches totales (Tableau II-1). Dans l'optique d'une analyse globale, les échantillons sont réduits en poudre le plus finement possible afin de garantir l'homogénéité de l'échantillon lors de l'analyse. L'utilisation de broyeurs en agate permet d'éviter toute contamination en éléments traces.

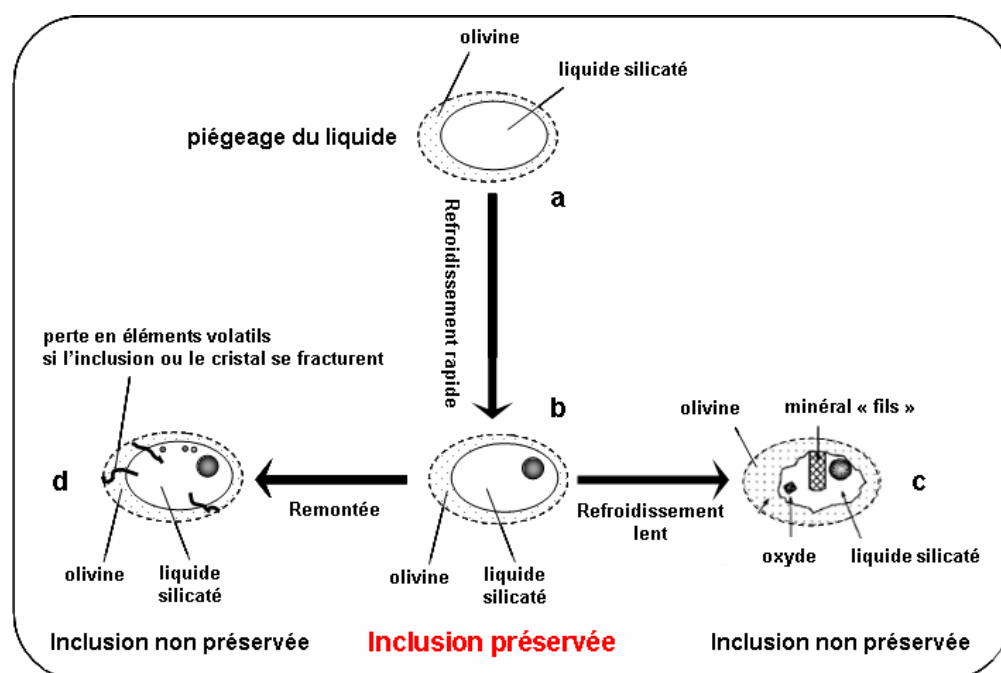
## II-1-2. Echantillons pour l'analyse des olivines, des inclusions vitreuses et des verres matriciels

### II-1-2-1. Critères de choix des échantillons

L'étude des inclusions est, en priorité, effectuée sur les produits d'activités explosives (scories, lapillis), car ceux-ci se révèlent être les seuls permettant d'obtenir des inclusions préservées sous forme vitreuse.

En effet la trempe rapide de l'échantillon (Figure II-2a, b) lors de la mise en place bloque les échanges entre le cristal et le liquide inclus et minimise la cristallisation du minéral hôte sur les parois et de minéraux fils au sein des inclusions (Figure II-2c). Ainsi la composition des liquides piégés est très proche de celle du magma au moment de la cristallisation du minéral-hôte, l'olivine.

**Figure II-2.** Représentation schématique de l'évolution post-piégeage d'une inclusion vitreuse dans un cristal d'olivine, en fonction de la vitesse de refroidissement de la roche-hôte (modifié de [Frezzotti, 2001]). (a) Remplissage de la cavité du minéral par le liquide silicaté ; (b) Refroidissement rapide permettant de préserver l'inclusion sous forme vitreuse. Une bulle de retrait peut apparaître ; (c) Dans des conditions de refroidissement lent, l'olivine-hôte croît sur les parois de l'inclusions, des minéraux « fils » ainsi que des oxydes peuvent apparaître. A terme, l'inclusion devient complètement cristallisée et n'est donc plus préservée ; (d) Au cours de la remontée du



magma et de son éruption, l'olivine ou l'inclusion peuvent se fracturer permettant la diffusion d'éléments vers l'extérieur (et en particulier certains éléments volatils, tels l'eau). L'inclusion n'est alors plus représentative du magma piégé.

Il est également très important de n'étudier que les cristaux entiers, les cristaux fragmentés ou fracturés n'ont pas été sélectionnés. Ces fractures (entre l'inclusion et l'olivine ou l'olivine et l'extérieur) peuvent favoriser la diffusion d'éléments hors de l'inclusion ou du cristal (Figure II-2d).

### ***II-1-2-2. Préparation des échantillons pour l'analyse des olivines, de leurs inclusions et des verres matriciels***

Au total, 15 échantillons de scories et lapillis (Tableau II-1) ont été sélectionnés pour l'étude des olivines et des inclusions vitreuses suivant les critères vus précédemment. Un échantillon de lave trempé (Mai 2001) dans l'eau rapidement après son émission, afin de préserver les inclusions, a également été sélectionné (Tableau II-1).

Les échantillons sont, tout d'abord, concassés puis tamisés. Les olivines sont alors triées manuellement à la loupe binoculaire dans les fractions 0,5-1 mm et 1-2 mm. Ils sont enrobés dans de la résine EPOXY et polis afin de d'amener les inclusions vitreuses à affleurement sur une ou deux faces (le polissage sur 2 faces parallèles n'étant utile que dans le cas où l'analyse est réalisée par spectrométrie FTIR). Le polissage s'effectue à l'aide de différents disques abrasifs à grains de carbure de silicium de granulométries décroissantes (de 46  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ). Pour la finition, on utilise de la poudre d'alumine (de 3 et de 0,3  $\mu\text{m}$ ) que l'on dispose sur un drap de polissage spécifique. Le polissage est une étape critique dans la préparation de ces échantillons. Si elle n'est pas correctement réalisée, des reliefs peuvent se former entre l'inclusion vitreuse et son olivine ou entre l'olivine et la résine. Divers problèmes en résultent, pouvant compromettre l'analyse (impossibilité de visualiser la zone à analyser, mauvais écoulement de charges lors de l'analyse par faisceau, ...). De plus, après chaque utilisation d'un disque de granulométrie différente ou de poudre d'alumine, l'échantillon est rincé et placé quelques secondes dans une cure à ultrasons afin d'éviter les contaminations successives et les dépôts résiduels.

La même méthode de préparation est également appliquée aux golfes piégés dans les cristaux d'olivines ainsi qu'aux verres matriciels afin de faire affleurer les plages de verres nécessaires à l'analyse.



## II-2. Techniques et conditions d'analyse

### II-2-1. Analyse des roches totales

L'analyse globale des échantillons a été effectuée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG de Nancy. Les compositions en éléments majeurs et traces ont été respectivement obtenues par ICP-AES et ICP-MS. D'autres techniques plus spécifiques ont été employées afin de doser le soufre (Doseur Carbone-Soufre LECO SC 144DRPC), le chlore (Absorptiomètre Beckman DU62) ainsi que le fluor (potentiomètre à électrode spécifique). Un résumé des incertitudes sur les mesures est présenté dans le Tableau II-2.

Oxyde	Incertitude %	Elément	Incertitude %
SiO <sub>2</sub>	1	Th	7
TiO <sub>2</sub>	2	Rb	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Nb	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	La	5
MnO	5	Cr	10
MgO	1	Ni	10
CaO	2	Co	10
Na <sub>2</sub> O	2	S	6
K <sub>2</sub> O	2	Cl	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	F	10

Tableau II-2. Incertitudes sur les mesures effectuées par le SARM lors de l'analyse des roches totales

### II-2-2. Analyse des olivines, inclusions vitreuses et verres matriciels

#### II-2-2-1. Microsonde électronique : éléments majeurs, P, S, Cl, et F

##### II-2-2-1-1. Principe

L'échantillon, placé sous vide et bombardé par un faisceau d'électrons incident (15 kV), émet des rayons X dont l'intensité est connue par diffraction sur un cristal analyseur d'orientation variable conformément à la loi de Bragg :  $\lambda = 2d(hkl) \sin\theta$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde en Å,  $d$  la distance entre les plans réticulaires des cristaux analyseurs ( $2d = 25,9$  Å pour TAP (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>TI) ;  $2d = 8,74$  Å pour PET (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) ;  $2d = 4,02$  Å pour LIF), et  $\theta$  l'angle entre le faisceau et le cristal

(angle incident des rayons X). Chaque cristal analyseur est conçu pour une gamme de longueur d'onde : les éléments légers (Si, Al, Na, Mg) sont analysés avec un TAP, (Ca, K, Ti, P, S, Cl, F) avec un PET et les éléments lourds avec un LIF (Fe, Mn).

Toutes nos analyses ont été réalisées à l'aide de la microsonde électronique CAMECA<sup>®</sup> SX50 du service Camparis (Jussieu, Paris, France). Les échantillons polis doivent présenter une face plane conductrice d'électricité. Ils sont donc recouverts d'une couche de carbone (~100 nm).

#### II-2-2-1-2. Analyse des éléments majeurs

Les olivines ont été analysées avec un courant de 40 nA, avec un faisceau focalisé et des temps de comptage pour Ca et Ni de 100 secondes (Tableau II-4). Les éléments majeurs des inclusions et des verres ont été analysés avec un courant de 10 nA, un faisceau défocalisé à 10  $\mu\text{m}$  pour éviter les dommages dans les verres (en particulier la perte en sodium) en cours d'analyse, des temps de comptage de 10 à 25 secondes (Tableau II-4). Pour chaque inclusion, 3 à 5 points ont été analysés de façon à s'assurer de leur homogénéité chimique. Les étalonnages sont réalisés pour chaque élément à partir de cristaux naturels ou synthétiques de composition connue. Toutes les analyses sont ensuite contrôlées à l'aide de standards internes : une olivine étalon (Olivine de San Carlos) dans le cadre de l'analyse des olivines ; un verre basaltique (ALV981R23) et une obsidienne trachytique (CFA47) pour les inclusions vitreuses et les verres de matrice. Les valeurs obtenues sont comparables aux données préalablement publiées (Tableau II-3) et permettent une intercomparaison des différents résultats obtenus.

#### II-2-2-1-3. Analyse de P, S et Cl

Ces éléments ont été mesurés dans les inclusions et les verres avec des conditions particulières, à savoir 30 nA et 120 voire 200 secondes sur le pic (Tableau II-4), pour obtenir une erreur statistique de 5 % sur S et Cl. Les fonds sont systématiquement mesurés de part et d'autre du pic. Nous avons également pris en compte le décalage de la raie  $K\alpha$  du soufre pour les inclusions primitives riches en eau, et dans lesquelles le soufre est majoritairement dissous sous forme sulfate. Les étalonnages internes ont été réalisés sur deux verres basaltiques (ALV 981R23 et VG2) et un verre pantelleritique KE12 (Tableau II-3). L'analyse risquant d'abîmer localement l'inclusion (pertes en sodium et en  $\text{H}_2\text{O}$ ) du fait de la plus grande intensité du faisceau, elle n'est effectuée qu'après celles des éléments majeurs.

Tableau II-3. Compositions des standards utilisés pour les analyses par microsonde électronique. Les données sont tirées de : <sup>a</sup> Métrich and Clocchiatti, 1989; <sup>b</sup> Métrich et al., 1991 ; <sup>c</sup> Jarosewich et al., 1979; <sup>d</sup> Marianelli et al., 1995 ; <sup>e</sup> Métrich, données non publiées ; <sup>f</sup> Métrich and Clocchiatti, 1996; <sup>g</sup> Métrich et al., 2001; <sup>h</sup> Mosbah et al., 1991.

(%pds)	Verres				Olivine San Carlos <sup>e</sup>
	ALV981R23 <sup>a</sup>	CFA47 <sup>b</sup>	VG2 <sup>c</sup>	KE12 <sup>d</sup>	
SiO <sub>2</sub>	49,53	61,63	50,81	70,30	40,93
TiO <sub>2</sub>	1,27	0,42	1,85	0,33	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,58	18,53	14,06	7,62	
FeO	8,42	2,65	11,84	8,36	8,92
MnO	0,14	0,18	0,22	0,26	0,11
MgO	8,68	0,42	6,71		49,71
CaO	11,81	1,84	11,12	0,35	0,07
Na <sub>2</sub> O	2,88	5,37	2,62	7,28	
K <sub>2</sub> O	0,05	7,98	0,19	4,27	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06			0,20	
NiO					0,40
S	0,111 <sup>f</sup>		0,145 <sup>g</sup>		
Cl		0,480	0,030 <sup>g</sup>	0,323	
F	0,013 <sup>h</sup>	0,200 <sup>h</sup>	0,023 <sup>h</sup>	0,400 <sup>h</sup>	
Total	99,5	99,7	99,6	99,7	100,1

Tableau II-4. Programmes d'analyse utilisés en microsonde électronique

**Olivines: 15 keV; 40 nA; 10 µm**

Cristal analyseur	TAP		PET	LIF	LIF	
Elément	Si	Mg	Ca	Ni	Fe	Mn
Temps sur le pic (sec)	15	15	100	100	25	25

**Inclusions - Eléments Majeurs: 15 keV; 10 nA; focalisé**

Cristal analyseur	TAP		PET			LIF		TAP	
Elément	Si	Na	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Al	Mg
Temps sur le pic (sec)	10	10	15	10	10	25	10	15	15

**Inclusions - Eléments mineurs: 15 keV; 30 nA; 10-15 µm**

Cristal analyseur	PET	PET	PET
Elément	S	Cl	P
Temps sur le pic (sec)	120	120	120

NB : La forte proportion de sulfates dans les verres riches en eau est corrigée par la prise en compte du décalage de la raie K $\alpha$  du soufre.

**Inclusions - Fluor: 10 keV; 60 nA; 15 µm**

Cristal analyseur	TAP	TAP
Elément	F	F
Temps sur le pic (sec)	400	400

NB : L'analyse du fluor a nécessité la modélisation du fond (M. Fialin, Service Camparis, Jussieu, France)

#### II-2-2-1-4. Analyse du fluor

Les teneurs en fluor des inclusions vitreuses de l'éruption de 2001 ont été déterminées par microsonde électronique en couplant deux cristaux analyseurs (TAP). Nous avons analysé le fluor avec une tension d'accélération de incident 10 kV, un courant de 60 nA et un faisceau défocalisé à 15  $\mu\text{m}$ . Le temps de comptage est de 400 secondes sur le pic (Tableau II-4). Les mesures ont été calibrées à partir de standards de verre préalablement analysés au SARM (CRPG) et étudiés par microsonde nucléaire [Mosbah et al., 1991] : ALV981R23, CFA47, VG2 et KE12 (Tableau II-3). La limite de détection dans de telles conditions est de 170 ppm (avec une modélisation du fond sous le pic du fluor). La reproductibilité des résultats a été évaluée à  $\pm 10\%$ .

### **II-2-2-2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2$**

#### II-2-2-2-1. Principe

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de doser les éléments volatils majeurs tels que l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) et le carbone ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ) dissous dans les inclusions vitreuses. Cette méthode est basée sur le principe de l'absorption par les molécules d'un rayonnement infrarouge incident [Avram and Mateescu, 1970]. Les spectres acquis représentent l'absorbance ( $\text{Abs} = \log(I/I_0)$ ), soit le rapport entre l'intensité du faisceau avant ( $I_0$ ) et après ( $I$ ) sa transmission dans l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Un exemple de spectre infrarouge représentant les différentes bandes relatives à l'eau et au carbone est reporté en Figure II-3. Les teneurs sont calculées sur la base de la loi de Beer-Lambert :

$$C = 100.A.M / [\varepsilon.\rho.e]$$

où  $A$  est l'absorbance,  $M$  la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  le coefficient d'absorptivité ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur (cm), et  $\rho$  la masse volumique du verre ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

La valeur moyenne de  $\rho$  a été déterminée sur la base de verres standards homogènes possédant des matrices équivalentes de celles de nos échantillons [Métrich et al., 2001]. Ces verres ont été synthétisés à 2 kbars à partir d'un échantillon de la lave de 1983 de l'Etna (B.Scaillet, ISTO, Orléans, France) et ont été analysés pour l'eau par titration Karl-Fischer avec une erreur de 5%. Les compositions de ces 4 verres sont reportées dans le Tableau II-5. La valeur moyenne de  $\rho$  a ainsi été mesurée à  $2,69 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ .

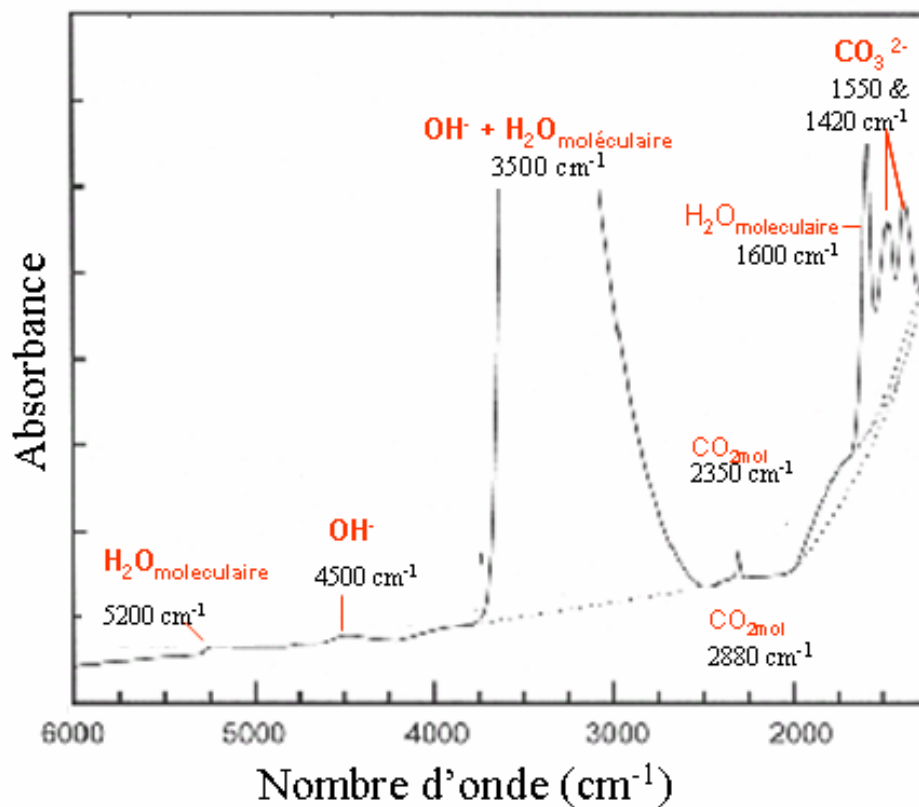


Figure II-3. Exemple de spectre infrarouge (modifié de [King et al., 2002]). Les différentes bandes relatives à l'eau et au carbone sont représentées.

Tableau II-5. Compositions des standards EtII. Les valeurs sont données en % poids. Les teneurs en éléments majeurs ont été obtenues à la microsonde électronique et représentent une moyenne de 50 analyses par standard. Les teneurs en eau ont été obtenues par titration Karl-Fischer (B.Scaillet, ISTO, Orléans, France)

	EtII-1	EtII-3	EtII-6	EtII-7
SiO <sub>2</sub>	48,70	48,22	47,79	47,98
TiO <sub>2</sub>	1,74	1,71	1,74	1,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,93	16,87	16,91	17,09
FeO	6,08	6,42	8,80	8,48
MnO	0,18	0,16	0,16	0,18
MgO	5,51	5,51	5,45	5,45
CaO	10,43	10,33	10,20	10,29
Na <sub>2</sub> O	3,83	3,72	3,83	3,78
K <sub>2</sub> O	1,97	1,89	1,96	1,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,63	0,50	0,62	0,64
H <sub>2</sub> O	3,06	3,60	1,19	1,47
Total	99,0	98,9	98,7	99,2

Nos échantillons de 2001 ont principalement été analysés au Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS, Saclay, France) sur un spectromètre IR Nicolet Magna-550 associé à un microscope Spectra-Tech® IR-plan. La séparatrice que nous avons utilisée (KBr-XT) permet d'obtenir un spectre entre 800 et 8000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### II-2-2-2. Analyse de l'eau

Le spectre FTIR type d'une inclusion vitreuse est présenté en Figure II-4. La teneur en eau totale est déduite de la bande d'absorption à 3535  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{moléculaire}} + \text{OH}^-$ ), les bandes à 4500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{OH}^-$ ) et 5200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{moléculaire}}$ ) étant difficiles à exploiter. L'estimation de l'absorbance du pic à 3535  $\text{cm}^{-1}$  est, lui, relativement aisée vu que la ligne de base de ce pic est une droite quasi-horizontale (Figure II-4). Cette absorbance doit être  $\leq 1$ , ce qui implique pour des teneurs en eau de 2 à 3%, la préparation d'inclusions polies sur les deux faces d'une épaisseur de l'ordre 30  $\mu\text{m}$ .

Afin de calculer la teneur en eau, le coefficient d'absorptivité  $\varepsilon^{3535}$  de la bande d'absorption à 3535  $\text{cm}^{-1}$  a été déterminé sur la base des verres standards EtII (Tableau II-5). Celui-ci vaut  $64 \pm 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

L'erreur relative sur nos mesures est de 10% et a été calculée suivant la formule  $\sqrt{(\Delta\varepsilon^2 + \Delta e^2 + \Delta p^2)}$ .

#### II-2-2-3. Analyse du carbone

Les échantillons analysés en eau par FTIR ont également été dosés en carbone par cette même technique. Le carbone dans les basaltes est dissous sous forme de carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les teneurs des inclusions sont déduites des bandes à 1530 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des carbonates. Le spectre d'une inclusion vitreuse, dans la zone de longueur d'onde qui nous intéresse, est présenté en Figure II-5.

On constate que les deux pics sont en épaulement sur le début de la zone d'absorption des silicates et également perturbés par le pic de l'eau moléculaire. Afin d'obtenir la valeur de l'absorbance, le spectre d'un verre dégazé de l'Etna a été soustrait systématiquement du spectre de l'échantillon (Figure II-5). La déconvolution des pics des carbonates et de l'eau moléculaire a enfin été réalisée à l'aide du logiciel PEAK FIT.

Afin de calculer la teneur en carbone, le coefficient d'absorptivité  $\varepsilon^{1525}$  est déterminé à partir de la relation donnée par Dixon et Pan [1995] :  $\varepsilon^{1525} = 451 - 342 [\text{Na}/(\text{Ca}+\text{Na})]$ . L'erreur relative sur nos mesures est de 10%.

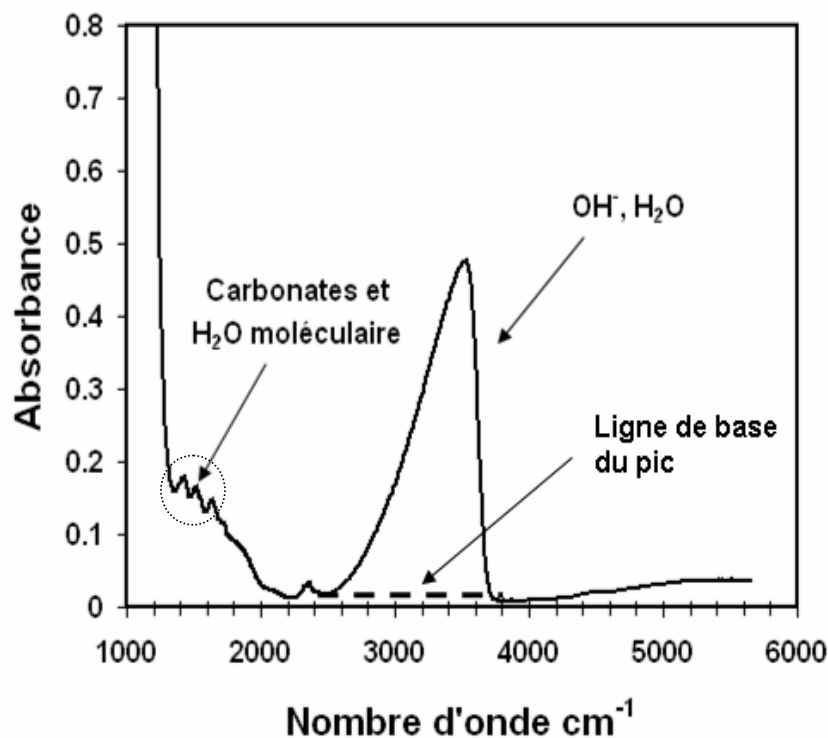
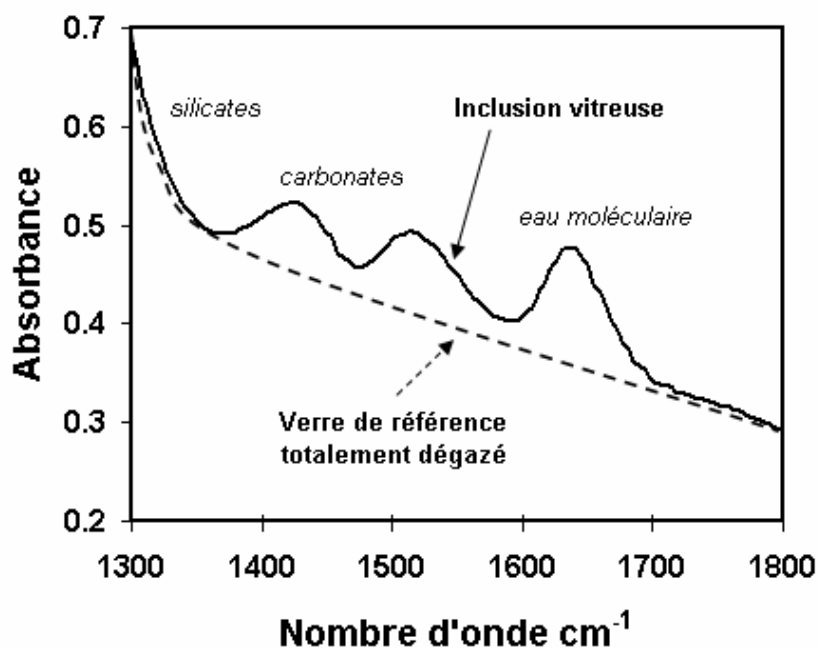


Figure II-4. Spectre infra rouge d'une inclusion vitreuse. Dans le cas du pic ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'évaluation de la ligne de base est aisée et permet d'avoir rapidement la valeur de l'absorbance. La zone des carbonates et de l'eau moléculaire sera détaillée en Figure II-5. On notera la faible intensité des bandes à 5200 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et 4600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{OH}^-$ ), empêchant de mesurer correctement les absorbances.

Figure II-5. Spectres infra rouges d'une inclusion vitreuse et du verre de référence dégazé dans la région des pics de l'eau moléculaire et des ions carbonates. La soustraction de ces deux spectres permet d'obtenir la hauteur réelle (et donc l'absorbance) des pics des carbonates.



#### II-2-2-4. Limites d'utilisation de la spectrométrie FTIR

Il est important de noter que l'utilisation de cette technique implique, si ce n'est déjà la connaissance des coefficients d'absorptivité  $\epsilon$ , de faire les mesures sur des inclusions polies sur les deux faces. Outre le temps nécessaire à la préparation et à l'analyse des échantillons, le polissage des inclusions sur les deux faces n'est pas toujours possible (particulièrement quand l'inclusion est trop petite), ce qui est le cas de la plupart des inclusions étudiées.

On comprendra alors la nécessité de l'analyse des inclusions vitreuses par SIMS ( $H_2O$ ) ou par microsonde nucléaire (carbone).

#### **II-2-2-3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) : $H_2O$ , B, F, $\delta D$ et $\delta^{34}S$**

##### II-2-2-3-1. Principe

L'analyse par émission secondaire des matériaux solides se base sur un bombardement de la surface de l'échantillon par des ions lourds chargés positivement ou négativement (éventuellement par des particules neutres monoatomiques) de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules, chargées (ions secondaires) ou non. Ce sont ces particules chargées (ionisées au cours du processus de pulvérisation, ou parfois obtenues par post-ionisation des particules neutres pulvérisées) qui sont filtrées en masse pour accéder à la composition de l'échantillon.

##### II-2-2-3-2. Analyse de l'eau

Les mesures par microsonde ionique ont été effectuées au Max-Planck-Institut für Chemie, (Mayence, Allemagne) sur une CAMECA® IMS3F.

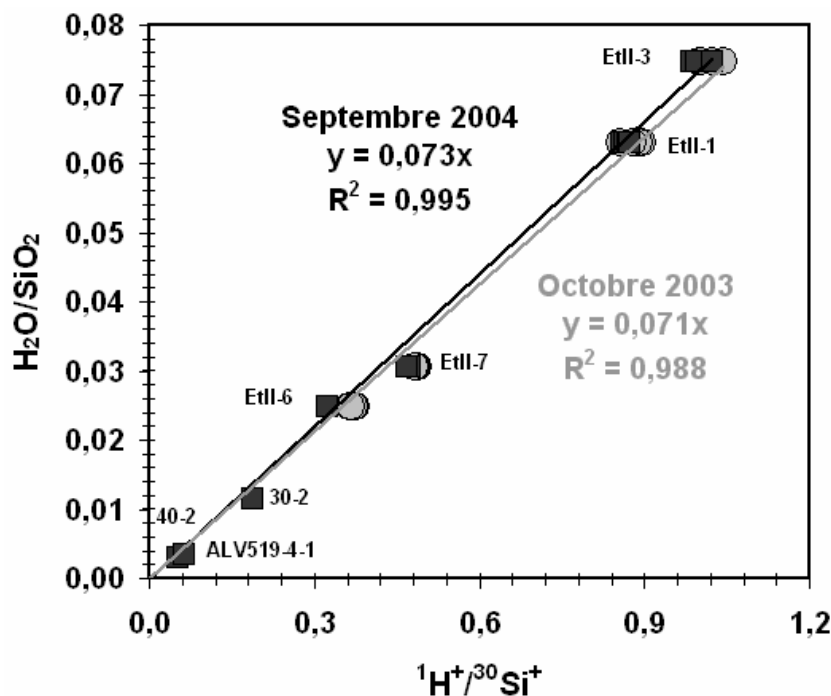
La surface des échantillons doit être parfaitement polie puis métallisée à l'or après un séjour à l'étuve. Ce passage à l'étuve permet de minimiser le phénomène d'adsorption de la vapeur d'eau atmosphérique sur nos échantillons.

On utilise un faisceau d'ions primaires  $O^+$  (10 nA, focalisé à 15-20  $\mu m$ ),  $^{30}Si$  étant pris comme étalon interne [Sobolev and Chaussidon, 1996]. En plus de l'eau, on analyse le titane. Cet élément, déjà analysé par microsonde électronique (cf. II-3-2.), permet de vérifier l'absence de contribution de l'olivine-hôte, engendrant une dilution de la teneur en titane.



Les calibrations sont réalisées à partir des verres basaltiques 40-2 (0,15 %), ALV519-4-1 (0,17 %) et 30-2 (0,6 %) [A.V. Sobolev, données non publiées] ainsi que de la série de verres standards EtII (Tableau II-5) déjà utilisée pour l'analyse de l'eau par FTIR. Les calibrations obtenues lors de nos deux sessions d'analyse à Mayence sont présentées en Figure II-6. On constate une bonne reproductibilité des résultats à, pratiquement, un an d'intervalle. L'erreur sur chaque mesure ( $(e_{\text{standard}}^2 + e_{\text{ech}}^2)^{1/2}$ ) a été calculée à 5%.

Il est important de noter que certaines inclusions ont été analysées par FTIR et SIMS et produisent des résultats similaires dans leurs limites d'erreurs respectives. En conséquence, nos résultats SIMS peuvent être directement comparés à ceux obtenus par spectrométrie FTIR.



**Figure II-6.** Calibration des teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  par SIMS. Deux séries d'analyses, effectuées à un an d'intervalle, montrent une bonne reproductibilité des résultats. Les verres standards analysés sont tous basaltiques et permettent donc de s'affranchir des effets de matrices.

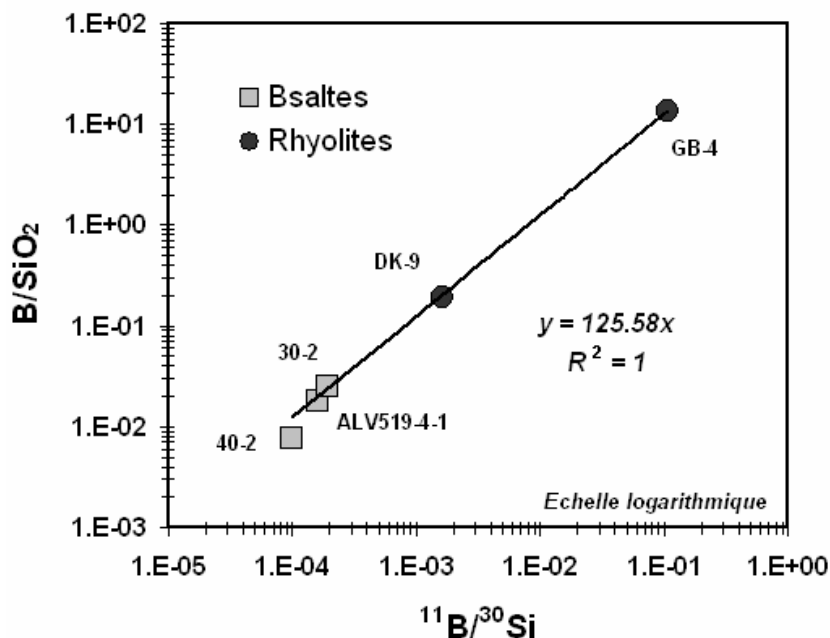
### II-2-2-3-3. Analyse du bore

Les teneurs en bore de nos échantillons ont également été déterminées en même temps que celles en eau sur la CAMECA<sup>®</sup> IMS3F du Max-Planck-Institut für Chemie (Mayence, Allemagne). Les conditions analytiques sont donc les mêmes que celles décrites précédemment pour l'eau.

Les étalonnages (Figure II-7) ont été réalisés sur des verres basaltiques 40-2 (0,89 ppm), ALV519-4-1 (0,37 ppm), et 30-2 (1,29 ppm) ainsi que sur des verres rhyolitiques DK-9 (14 ppm) et GB-4 (970 ppm) [A.V. Sobolev, données non publiées]. Un bon accord avec des études

précédemment effectuées sur les basaltes de l'Etna [Schiano et al., 2001] a été trouvé pour des teneurs en B de nos échantillons  $\leq 10$  ppm. Néanmoins, les valeurs plus hautes tendent à être surévaluées. Ceci est sans doute dû aux effets de matrice dans les standards rhyolitiques riches bore. Les valeurs  $>10$  ppm ne seront donc pas prises en compte. L'erreur sur chaque mesure ( $\sqrt{(e_{\text{standard}}^2 + e_{\text{ech}}^2)}$ ) a été calculée à 5%.

Figure II-7. Calibration des teneurs en B par SIMS. Les verres standards analysés sont basaltiques et rhyolitiques. On ne peut donc pas négliger une influence des effets de matrice (voir texte).



#### II-2-2-3-4. Analyse du fluor

Les teneurs en fluor des inclusions vitreuses des échantillons de 2002 ont été obtenues par analyse à la microsonde ionique CAMECA<sup>®</sup> IMS6F du Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris (Fontainebleau, France). L'ensemble des analyses a été effectué avec un faisceau d'ions primaires  $Cs^+$  en utilisant  $^{18}O$  comme étalon interne. La zone analysée est ainsi de 5-10  $\mu m$ . Les verres de référence NBS612 (mesuré à  $55 \pm 2$  ppm), ALV981R23 ( $138 \pm 3$  ppm), NBS 610 ( $261 \pm 6$  ppm), A99 ( $622 \pm 9$  ppm), VNM ( $1010 \pm 20$  ppm), CFA47 ( $2270 \pm 20$  ppm) et KE12 ( $3830 \pm 90$  ppm) ont permis la calibration des mesures. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles déjà publiées (Figure II-8). L'erreur sur nos mesures a été évaluée à  $\pm 10\%$  et la limite de détection est  $< 1$  ppm.

Nos standards n'étant pas tous des verres basaltiques (et donc de compositions similaires à nos échantillons), il est important de savoir si des effets de matrice peuvent influencer sur notre étalonnage. En accord avec les résultats de Hauri et al. [2002], la Figure II-8 nous permet de penser que l'étalonnage utilisé n'est soumis à aucun effet de matrice significatif, dans la limite de l'erreur.

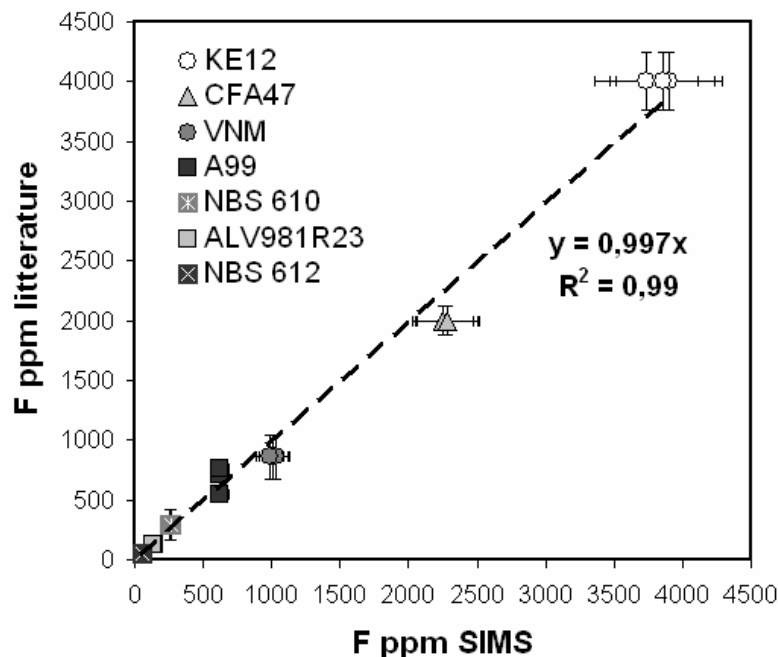


Figure II-8. Comparaison entre les teneurs en fluor mesurées par SIMS et celles décrites dans la littérature de différents standards : ALV981R23, CFA47 et KE12 [Mosbah et al., 1991], NBS 610 [Hoskin, 1999], A99 [Thordarson et al., 1996 ; Straub and Layne, 2003 ; Métrich, données non publiées] et VNM [Mosbah et al., 1991 ; Devine et al., 1995]. La valeur de NBS612 est donnée, non certifiée, par NIST.

#### II-2-2-3-5. Mesure du rapport isotopique D/H

Le rapport isotopique D/H de nos échantillons a été obtenu par analyse à la microsonde ionique CAMECA® IMS3F modifiée du CRPG de Nancy (France).

La surface des échantillons doit être parfaitement polie puis métallisée à l'or. Préalablement à la métallisation, les échantillons sont stockés dans une étuve afin de minimiser l'adsorption de l'eau atmosphérique à leur surface. De plus, un « doigt froid » (piège à azote liquide) a été utilisé sur la SIMS afin de réduire l'influence des impuretés sur l'analyse.

Les conditions d'analyse sont semblables à celles décrites par Deloule et al. [1991]. On utilise un faisceau d'ions primaires O<sup>-</sup> (2-4 nA, focalisé à 10-15 µm). Sur chaque point, entre 50 et 100 cycles ont été accumulés, (entre 30 à 60 minutes pour une analyse). La contribution de l'eau

atmosphérique a été évaluée en mesurant le rapport  $H_2^+/H^+$ . Ce rapport est resté inférieur à  $10^{-3}$  garantissant une contribution négligeable [Deloule et al., 1991].

L'étalonnage de nos mesures a été effectué sur 3 verres standard (EtIII-0.5, -1 et -2) synthétisés à partir d'une lave de l'Etna (éruption de 2002) par B. Scaillet (ISTO, Orléans, France), et dont les compositions sont reportées dans le Tableau II-6. Ces trois standards ont été analysés en eau (mesures volumétriques) et en  $\delta D$  (spectrométrie de masse) par E. Deloule (CRPG, Nancy, France). Les éléments majeurs ont été mesurés par microsonde électronique par O. Belhadj (LPS, Saclay, France). Le fractionnement instrumental du rapport D/H par SIMS a été évalué constant lors de chaque session d'analyse (Tableau II-7) et a permis l'étalonnage de nos mesures.

Les compositions isotopiques, obtenues en rapport D/H, sont également exprimées en  $\delta D$  par rapport à la référence internationale SMOW (désignant la composition moyenne de l'océan - Standard Mean Ocean Water) :  $\delta D(\%) = [(D/H)_{\text{échantillon}} / (D/H)_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000$ , avec  $(D/H)_{\text{SMOW}} = 155.8 \times 10^{-6}$  [Fritz and Fontes, 1980]. L'erreur analytique sur les standards est de  $\pm 10^{0/00}$ .

Tableau II-6. Compositions des standards EtII. Les valeurs sont données en % poids lorsque cela n'est pas précisé.

\* les teneurs en  $P_2O_5$  sont données à titre indicatives et doivent encore être confirmées ; ds : déviation standard.

	<b>EtII-0.5</b>	<b>ds</b>	<b>EtII-1</b>	<b>ds</b>	<b>EtII-2</b>	<b>ds</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,00	0,40	47,44	0,02	47,33	0,22
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,72	0,02	1,68	0,02	1,63	0,04
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,20	0,17	15,87	0,16	15,98	0,11
<b>FeO</b>	9,56	0,68	10,06	0,49	9,52	0,28
<b>MnO</b>	0,17	0,01	0,17	0,01	0,18	0,02
<b>MgO</b>	6,12	0,05	6,05	0,05	6,01	0,02
<b>CaO</b>	10,23	0,14	10,10	0,02	10,15	0,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,32	0,09	3,17	0,05	3,20	0,06
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,90	0,07	1,84	0,02	1,84	0,04
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*</b>	0,60		0,60		0,60	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,3		1,8		2,4	
<b>Total</b>	99,1		98,7		98,8	
<b><math>\delta D</math> (‰)</b>	-177,7		-181,5		-162,5	

**Tableau II-7.** Fractionnement instrumental du rapport D/H [(D/H)<sub>mes</sub>/(D/H)<sub>std</sub>] par SIMS lors de deux sessions de mesures en février et octobre 2005. (D/H)<sub>std</sub> et (D/H)<sub>mes</sub> correspondent respectivement à la valeur de référence des standards et à celle mesurée par SIMS. Les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'analyse effectuées. ds : déviation standard.

	Fevrier 2005		Octobre 2005	
	(D/H) <sub>mes</sub> /(D/H) <sub>std</sub>	ds	(D/H) <sub>mes</sub> /(D/H) <sub>std</sub>	ds
<b>EtIII-0.5</b>	0,64 (7)	0,01	0,67 (3)	0,01
<b>EtIII-1</b>	0,65 (7)	0,01	0,71 (6)	0,01
<b>EtIII-2</b>	0,64 (6)	0,01	0,67 (8)	0,01
<b>Moyenne</b>	<b>0,64</b>	0,01	<b>0,68</b>	0,02

#### *II-2-2-3-6. Mesure du rapport isotopique $\delta^{34}\text{S}$*

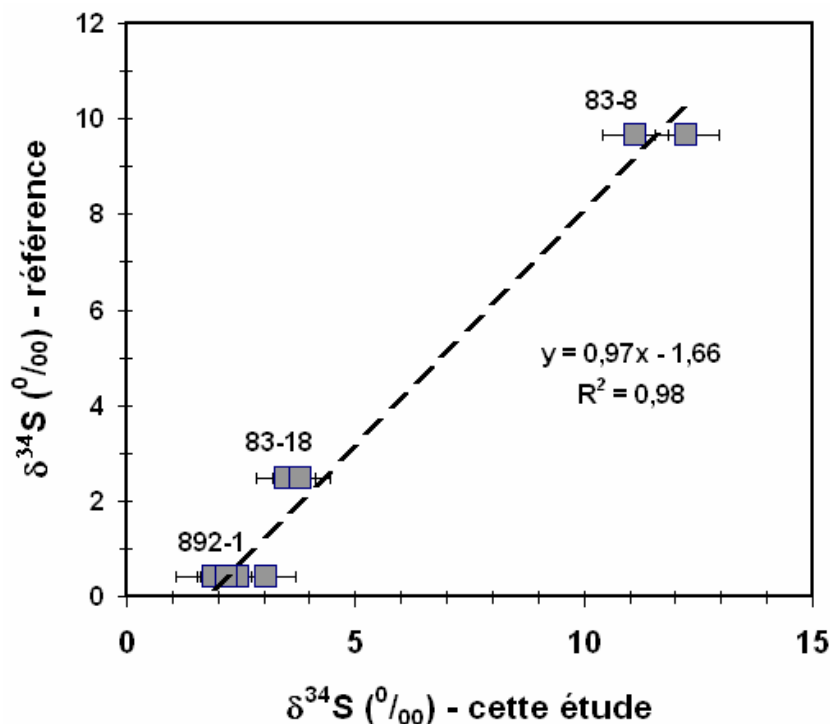
Les rapports isotopiques  $\delta^{34}\text{S}$  de nos échantillons ont été obtenues à la microsonde ionique CAMECA<sup>®</sup> IMS1270 du CRPG de Nancy (France).

Les échantillons, stockés préalablement à l'étuve, sont métallisés à l'or, et placés dans la chambre d'analyse. Un « doigt froid » (piège à azote liquide) a, encore une fois, été utilisé afin de réduire l'influence des impuretés sur l'analyse.

On utilise un faisceau d'ions primaires  $\text{Cs}^+$  (1-5 nA, suivant la teneur en soufre de l'échantillon, et focalisé à 15-20  $\mu\text{m}$ ). Les mesures des teneurs en  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$  ont été effectuées successivement en monocollection, la multicollection ne permettant pas de mesurer les deux isotopes pour des teneurs en soufre basses ( $\leq 0,33\%$ ). Sur chaque point, entre 30 et 50 cycles ont été accumulés, soit une durée d'analyse moyenne de 10 minutes.

L'étalonnage (Figure II-9) a été effectué sur 3 verres standard synthétisés à partir d'une lave de l'Etna par C. Mandeville (AMNH, New York, USA) et dont les teneurs en soufre et les rapports isotopiques  $\delta^{34}\text{S}$  ont été analysées par M. Kusakabe (Institute for study of the Earth's Interior, Misasa, Japon) en spectrométrie de masse au Japon selon la procédure décrite par Kusakabe et al. [1982] et Ueda and Sakai [1984] : 892-1 (S = 0,138 %,  $\delta^{34}\text{S} = 0,40\text{‰}$ ), 83-18 (S = 0,123 %,  $\delta^{34}\text{S} = 2,49\text{‰}$ ) et 83-8 (S = 0,085 %,  $\delta^{34}\text{S} = 9,65\text{‰}$ ). L'erreur analytique sur les standards a été évaluée à  $\pm 0,7\text{‰}$ .

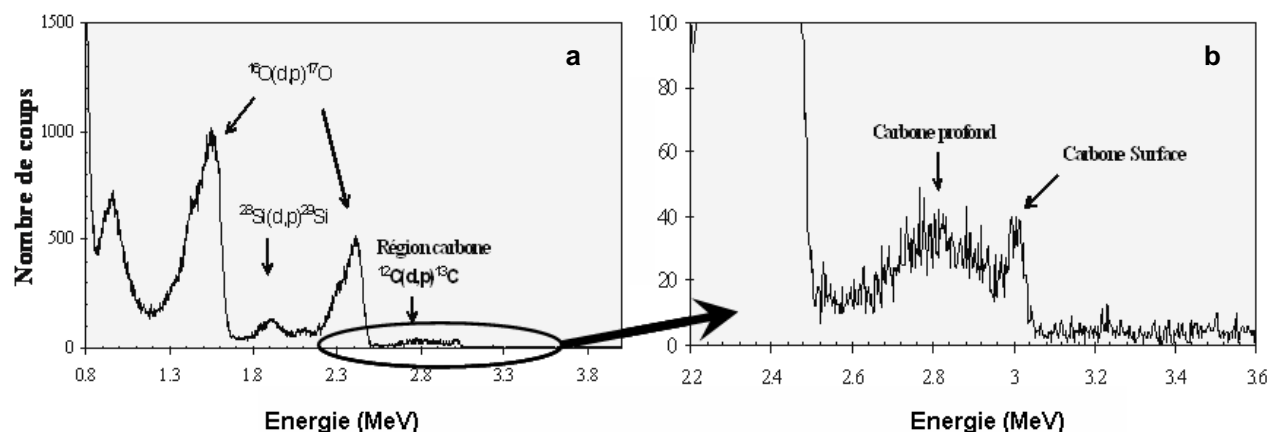
Figure II-9. Calibration de la mesure des rapports isotopiques  $\delta^{34}\text{S}$  par SIMS à l'aide des verres standards 892-1, 83-18 et 83-2.



#### II-2-2-4. Microsonde nucléaire : analyse par réaction nucléaire (NRA) des teneurs en carbone

##### II-2-2-4-1. Principe

La microsonde nucléaire est une méthode d'analyse faisant intervenir un faisceau d'ions légers (protons, deutons, helions) qui sont accélérés avec une tension variable de 0,3 MeV à 3,75 MeV. Cet outil est particulièrement utile pour l'analyse des éléments légers  $Z < 17$ . Dans le cadre plus spécifique de l'analyse du carbone qui sera décrite ci-après, nous avons utilisé la réaction nucléaire  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$  : la particule incidente (le deuton  $^2\text{H}$ ) interagit avec le noyau cible  $^{12}\text{C}$  qui fusionne pour former un nouveau noyau dans état excité ( $^{13}\text{C}$ ). L'énergie des deutons incidents est de 1.45 MeV (émission maximum pour un angle solide de détection de  $165^\circ$ ). La particule produite par la réaction est un proton détecté sur une diode annulaire entre  $150$  et  $170^\circ$  à une énergie entre 3.036 et 2.8 MeV, après un écran d'Al de  $9 \mu\text{m}$  d'épaisseur (arrêtant les protons rétrodiffusés de basses énergies). Un spectre obtenu lors de l'analyse d'un échantillon est présenté en Figure II-10a.



**Figure II-10.** (a) Spectre d'une inclusion vitreuse (1,45 MeV, courant échantillon ~ 800 pA) (b) Agrandissement du spectre montrant la région du carbone. Les protons les plus énergétiques (2,9-3 MeV) sont produits en surface.

#### II-2-2-4-2. Conditions d'analyse

Les analyses des échantillons de 2000 et 2002 ont été menées à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe. Les inclusions ont été étudiées en mode scan ( $10 \times 10$  à  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  en fonction de la taille de l'échantillon) afin de minimiser les dégâts causés par le faisceau. La profondeur analysée dans un verre basaltique est d'environ  $8 \mu\text{m}$ . Les protons les plus énergétiques sont produits à la surface de l'échantillon (Figure II-10b). Cette méthode permet donc d'individualiser une contamination en carbone de la surface de l'échantillon en repérant sur le spectre obtenu la zone correspondant au carbone de surface. De plus, l'utilisation d'un « doigt froid » (piège à azote liquide) permet de réduire l'influence d'impuretés adsorbées sur nos échantillons et donc présent dans la chambre d'analyse lors de nos mesures. Enfin, les contributions des réactions (d,p) sur Si, Mg et Al de la matrice ont également été systématiquement évaluées grâce à l'analyse d'un verre de référence totalement dégazé.

Les teneurs en carbone ont été calculées par rapport à une scapolite standard (6800 ppm C ; [Métrich and Mosbah, 1988]) et le fond continu, lié à la matrice des verres silicatés, est mesuré sur le verre sans carbone et de même composition que celle des inclusions.

La concentration de l'échantillon est alors déterminée par la formule :

$$C_{\text{échantillon}} = (N_{\text{échantillon}}/N_{\text{standard}}) \times (S_{\text{échantillon}}/S_{\text{standard}}) \times C_{\text{standard}},$$

où :  $C$  indique la concentration en carbone;  $N$  représente le nombre de coups dans la région carbone corrigé du fond continu ;  $S$  est le pouvoir d'arrêt calculé pour les compositions de l'échantillon et du standard pour une énergie de 1,45 MeV des deutons incidents. Ce calcul

permettant de corriger les effets de matrice est réalisé à l'aide du logiciel PYROLE [Trouslard, 1995]. La charge intégrée ( $Q (\mu\text{C}) = I (\text{A}) \times t (\text{sec})$ ) varie de 1 à  $3\mu\text{C}$ . Ceci implique une limite de détection ( $=3 \times \sqrt{\text{bruit de fond}}$ ) variant entre 40 et 15 ppm de carbone (i.e.  $\sim 150$  et  $55 \text{ ppm CO}_2$ ). L'erreur sur les mesures est estimée à 10% dans les conditions d'analyses décrites ci-dessus.

La reproductibilité des mesures a également été vérifiée sur les deux verres références EtII-1 et EtII-6 décrits précédemment. Lors de quatre sessions d'expériences entre 2003 et 2005 (Tableau II-8), la teneur en carbone de ces deux verres riches en eau et de compositions similaires à nos échantillons a ainsi été évaluée à 314 ppm (EtII-1) et 127 ppm (EtII-6).

<b>Carbone ppm</b>	<b>EtII-1</b>	<b>EtII-6</b>
septembre 2003	315 (5)	129 (1)
novembre 2003	313 (4)	135 (2)
juin 2004	307 (5)	106 (5)
novembre 2004	319 (6)	138 (5)
<b>Teneur moyenne</b>	<b>314</b>	<b>127</b>
<b>Déviati on standard</b>	<b>5</b>	<b>15</b>

Tableau II-8. Teneurs en carbone des verres EtII-1 et -6 obtenues par NRA lors de quatre sessions d'expériences. Les valeurs entre parenthèses représentent le nombre d'analyse effectué sur chaque standard par session.



### II-3. Evaluation des modifications des inclusions vitreuses après piégeage

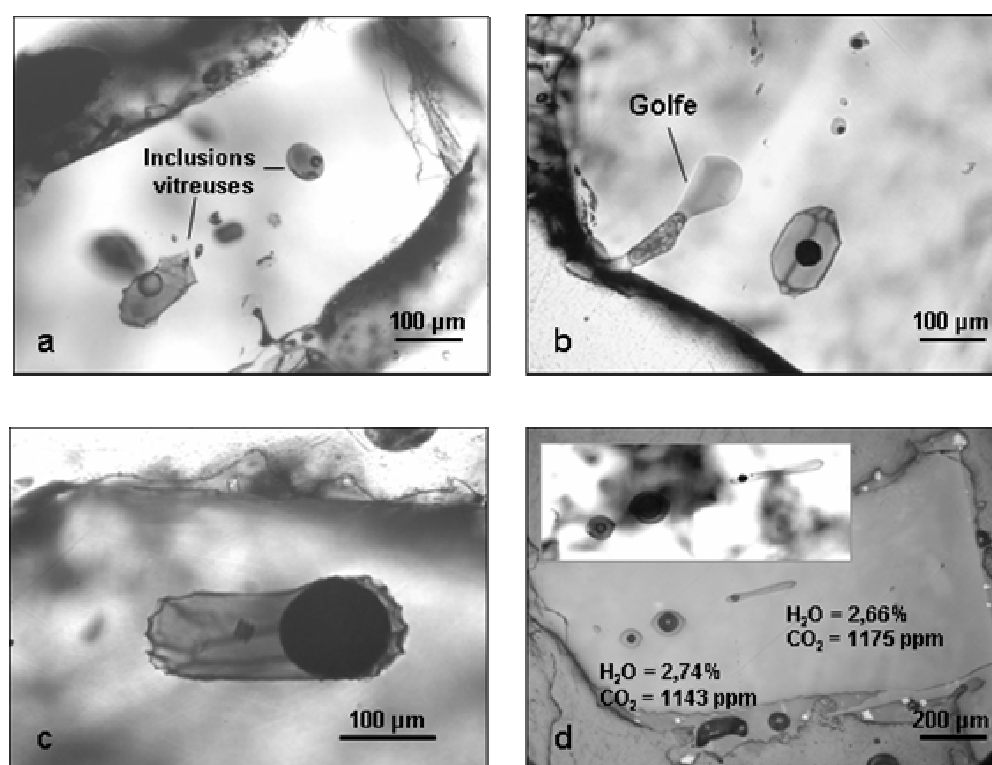
Nous avons vu au paragraphe II-1-2-1 que l'étude des inclusions est effectuée sur les produits d'activités explosives permettant d'obtenir des inclusions préservées sous forme vitreuse. En effet la trempe rapide de l'échantillon lors de la mise en place bloque les échanges entre le cristal et le liquide inclus et minimise la cristallisation du minéral hôte sur les parois. La composition des liquides piégés est alors très proche de celle du magma au moment de la cristallisation de l'olivine. Il n'en reste pas moins nécessaire d'évaluer les possibles modifications subies par chaque inclusion avant de considérer les résultats obtenus lors de leur analyse.

#### II-3-1. Processus de diffusion dans les bulles des inclusions

Une vitesse de refroidissement lente, favorise l'évolution post-piégeage de l'inclusion, provoquer une surpression interne et la décrépitation des inclusions [Tait, 1992]. Ces inclusions se reconnaissent facilement, car elles sont auréolées par des fractures concentriques. Nous n'avons observé que rarement ce type d'inclusions dans nos échantillons. Elles n'ont pas été analysées.

La plupart des inclusions piégées dans les olivines de nos produits contiennent des bulles (Figure II-11). L'existence de ces bulles peut résulter de plusieurs phénomènes et altérer la composition chimique de l'inclusion. Il est donc important d'évaluer leur influence. Le refroidissement du liquide piégé peut conduire à une rétraction du verre dans l'inclusion, entraînant la formation d'une ou plusieurs bulles dites de retrait, qui peuvent dans certain cas peuvent favoriser la diffusion d'éléments volatils dans la bulle [e.g. Lowenstern, 2003]. Dans le cas d'un liquide riche en constituants volatils la nucléation de bulles peut aussi résulter de l'exsolution de l'une des espèces volatiles, comme le  $\text{CO}_2$  [Roedder, 1984]. Les inclusions vitreuses de même origine ont généralement le même rapport entre le volume de la bulle et celui de l'inclusion ( $V_B/V_{MI}$  ; [Anderson and Brown, 1993]). Des inclusions faiblement affectées par le phénomène de diffusion post-piégeage que nous venons de décrire ont généralement un rapport  $V_B/V_{MI}$  compris entre 0,01 et 0,10 [Anderson and Brown, 1993]. La majorité des inclusions que nous avons analysées ont un rapport  $V_B/V_{MI}$  entre 0,04 et 0,08 (Figures II-11a et b). Cependant,

nous avons observé des inclusions ayant des rapports  $V_B/V_{MI}$  plus élevés (entre 0,10 et 0,20 ; Figure II-11c), et dont la teneur en  $CO_2$  dissous a donc pu être affectée par la diffusion de  $CO_2$  post-piégeage. Cette teneur n'est donc pas représentative de l'évolution réelle du magma et devra être utilisée avec précaution. Nous avons aussi détecté, par microsonde nucléaire, la présence de carbone sur les parois de la bulle dans certaines inclusions ayant des rapports  $V_B/V_{MI} > 0,10$ . De manière générale, nous nous sommes abstenus d'analyser des inclusions ayant des rapports  $V_B/V_{MI} > 0,10$ , afin de nous affranchir d'une trop grande influence de la diffusion post-piégeage. Dans les quelques cas où cela a néanmoins été effectué, nous le précisons dans nos résultats.



**Figure II-11.** Microphotographies d'olivines ayant piégés (a) et (b) des inclusions possédant des rapports  $V_B/V_{MI}$  entre 0,04 et 0,08, ainsi qu'un golfe (verre) formé durant la croissance du minéral et encore en contact avec l'extérieur ; (c) une inclusion possédant un rapport  $V_B/V_{MI} > 0,10$  ; et (d) trois inclusions avec des rapports  $V_B/V_{MI}$  variable reflétant un phénomène de « necking down ». Noter la constance des teneurs en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions.

La variation des rapports  $V_B/V_{MI}$  dans les inclusions piégées dans un même cristal peut refléter le piégeage simultané d'une phase, fluide ou vapeur, hétérogène au moment de la formation de l'inclusion [e.g. Roedder, 1984 ; Lowenstern et al., 1991 ; Frezotti et al., 1992]. Une figure typique d'un tel piégeage hétérogène est le « necking down » décrit par Roedder

[1984] et illustré dans la Figure II-11d. Nous avons vérifié dans ce cas, que les teneurs en eau et CO<sub>2</sub> dissous ne variaient pas d'une inclusion à l'autre. Les teneurs en éléments volatils mesurées dans les inclusions sont alors considérées comme représentatives de celle du magma. Nous avons dans tous les cas cherché à vérifier la validité de nos mesures et le problème de diffusion post-piégeage est discuté systématiquement (voir Chapitre III).

### II-3-2. Effets de la cristallisation de l'olivine sur les parois de l'inclusion

Outre l'influence des bulles contenues dans les inclusions dont nous venons de discuter, d'autres perturbations telles que la cristallisation de nouvelles phases minérales ou bien la dévitrification partielle peuvent altérer la composition de l'inclusion. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes affranchis de ces différents problèmes en ne sélectionnant que des inclusions totalement vitreuses et n'ayant pas formé de minéraux fils. Cependant la cristallisation de l'olivine sur les parois de l'inclusion peut modifier la composition de l'inclusion et notamment les teneurs en MgO et FeO, sans toutefois altérer les rapports entre éléments n'entrant pas dans la composition de l'olivine (rapports S/Cl, Na/K, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...).

Dans l'ensemble de nos échantillons, la diffusion de fer entre l'inclusion et l'olivine ne peut être que mineure, la teneur en fer des inclusions étant généralement similaire à celles des roches totales. Nous avons évalué l'équilibre entre l'inclusion et son olivine hôte sur la base du coefficient  $K_D = (FeO/MgO)_{olivine} / (FeO/MgO)_{liquide}$  [Roedder and Emslie, 1970]. Le choix de la valeur du  $K_D$  est ainsi déterminante, la correction effectuée affectant principalement les éléments majeurs tels que la silice, le fer et le magnésium, et, à moindre mesure, les teneurs en éléments volatils. Une compilation des données de la littérature effectuée par Toplis [2005] montre que la gamme de  $K_D$  suivant les systèmes étudiés (expérimentaux et naturels) peut varier de 0,17 à 0,45 pour une pression d'1 atm. Divers paramètres ont été rendus responsables d'une telle variation (la composition du liquide, celle de l'olivine, la pression, ...). L'auteur note néanmoins que dans le cas des systèmes naturels (et en particulier des basaltes) la valeur du  $K_D$  est, dans la majorité des cas, proche de 0,3. Nos calculs ont été fait en considérant une valeur de  $K_D=0,30-0,29$  et une fugacité d'oxygène proche de Ni-NiO [Métrich and Clocchiatti, 1996]. La proportion d'olivine ayant cristallisé sur paroi de nos inclusions ainsi estimée est nulle ou faible (<4%), et introduit des corrections mineures sur les compositions de nos inclusions.

## II-4. Evaluation de la pression et de la profondeur de piégeage des inclusions vitreuses

Evaluer les pressions de piégeage du magma sous forme d'inclusion vitreuse est une donnée essentielle pour reconstruire l'histoire de la différenciation et du dégazage du magma lors de sa remontée et de son extrusion. Dans l'hypothèse où le magma est saturé en éléments volatils, nos données en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  dissous dans les inclusions vitreuses, golfes et verres matriciels permettent d'évaluer la pression totale ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) au moment du piégeage du magma, et par conséquent la profondeur correspondante.

### II-4-1. Rappels sur les solubilités de $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2$ dans les liquides basaltiques - Approche expérimentale

Le terme de solubilité fait référence à la quantité maximale de l'espèce considérée que l'on peut dissoudre dans des conditions de pression et de température bien précises, cette quantité dépendant également de la composition chimique du liquide. De nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés sur la solubilité de l'eau [e.g. Hamilton et al., 1964 ; Dixon et al., 1995 ; Dixon, 1997 ; Moore et al., 1998] et du  $\text{CO}_2$  [e.g. Khitarov and Kadik, 1973 ; Holloway, 1976 ; Pan et al., 1991 ; Dixon et al., 1995 ; Dixon, 1997 ; Botcharnikov et al., 2005] dans les liquides basaltiques.

Les travaux de Dixon et al. [1995], puis de Dixon [1997] permettent de déterminer, à la fois, des modèles pour la solubilité de l'eau (Figure II-12a) et du  $\text{CO}_2$  (Figure II-12b) dans différents liquides de composition basaltique à leucitique. La solubilité du  $\text{CO}_2$  décroît fortement avec la pression et dépend de la composition du liquide (Figures II-12 b). On note également la solubilité de l'eau est plus importante dans les tholéïtes que dans les néphélinites (Figure II-12a).

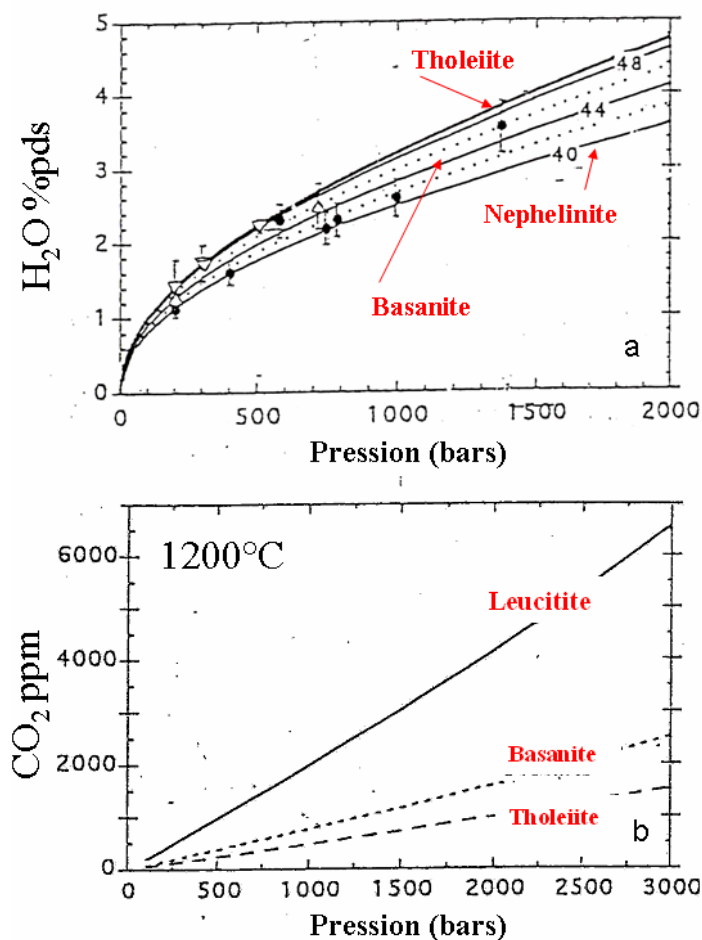


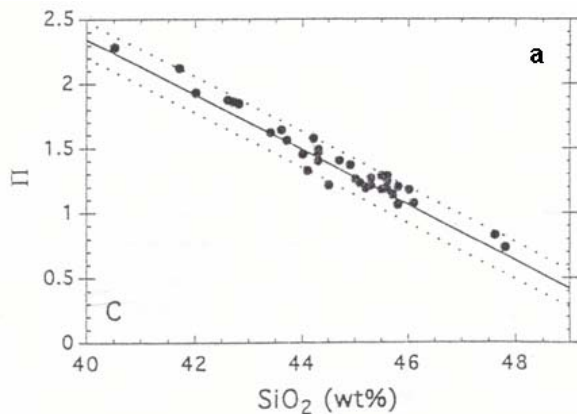
Figure II-12. Détermination expérimentale de la solubilité de l'eau (a) et du CO<sub>2</sub> (b) en fonction de la pression et de la composition du liquide basaltique (modifié de Dixon [1997]). Les compositions d'un MORB et d'une leucite, ainsi que leurs influences sur la solubilité du CO<sub>2</sub> sont reportées ci-dessous.

	MORB	Leucite
SiO <sub>2</sub>	49.1	44.1
TiO <sub>2</sub>	0.74	2.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	12.8
FeOtot	8.86	9.04
MgO	10.2	9.14
CaO	11.7	14.3
Na <sub>2</sub> O	2.13	3.20
K <sub>2</sub> O	0.07	3.45
<i>Solubilité CO<sub>2</sub> 1200°C 100MPa</i>		
(ppm)	<b>484</b>	<b>2200</b>
<i>Solubilité CO<sub>2</sub> 1400°C 2 GPa</i>		
(%pds)	<b>1.48</b>	<b>5.77</b>

Les auteurs ont défini un paramètre expérimental  $\Pi$ , fonction de la composition du liquide :

$$\Pi = -6.5 \times (\text{Si} + \text{Al}) + 20.17 \times (\text{Ca} + 0.8 \times \text{K} + 0.7 \times \text{Na} + 0.4 \times \text{Mg} + 0.4 \times \text{Fe}) \text{ (Figure II-13)}$$

Figure II-13. Variation du paramètre compositionnel  $\Pi$  en fonction de la teneur du liquide en silice. Ce paramètre est calculé à partir de la formule décrite par Dixon [1997].



Dixon et al. [1995] ont montré que dans le cas d'un système mixte ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), la solubilité du  $\text{CO}_2$  suit une loi de Henry, c'est-à-dire que la solubilité de cette espèce volatile est linéairement dépendante de la pression partielle ( $P_{\text{CO}_2}$ ) ou de la fugacité ( $f_{\text{CO}_2}$ ) du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse (Figure II-14). Ceci est vrai à pour des pressions faibles à modérées. Néanmoins, les expériences récentes de Botcharnikov et al. [2005] ont montré qu'une importante teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  du magma augmente la solubilité du  $\text{CO}_2$ , stabilisant les carbonates dans les liquides basaltiques, pour des pressions  $\geq 400$  MPa. Dans ce cas, la solubilité du  $\text{CO}_2$  ne suit plus une loi de Henry. Les pressions  $\geq 400$  MPa estimées par le modèle de Dixon sont donc surestimées et devront être utilisées avec précaution.

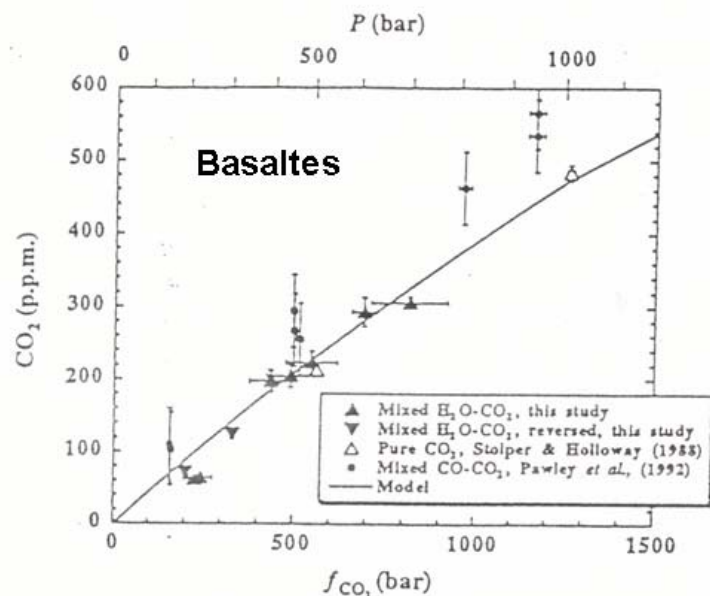


Figure II-14. Variation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et de la pression totale dans un système mixte  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (modifié de [Dixon et al., 1995]). Pour des pressions faibles à modérées, la solubilité du  $\text{CO}_2$  suit une loi de Henry.

#### II-4-2. Calculs de la pression totale ( $\text{PH}_2\text{O} + \text{PCO}_2$ )

A partir des différents travaux expérimentaux sur la solubilité de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ , plusieurs modèles associés à des programmes de calcul ont été développés. Un récapitulatif est présenté dans le Tableau II-9. Un rapide examen permet de déterminer que seuls les modèles de Papale [1999] et Newman et Lowenstern [2002] sont adaptés à notre étude. En effet, le modèle de Moore et al. [1998] ne prend pas en compte le  $\text{CO}_2$ .

Tableau II-9. Différents modèles de solubilité pour un système liquide silicaté-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

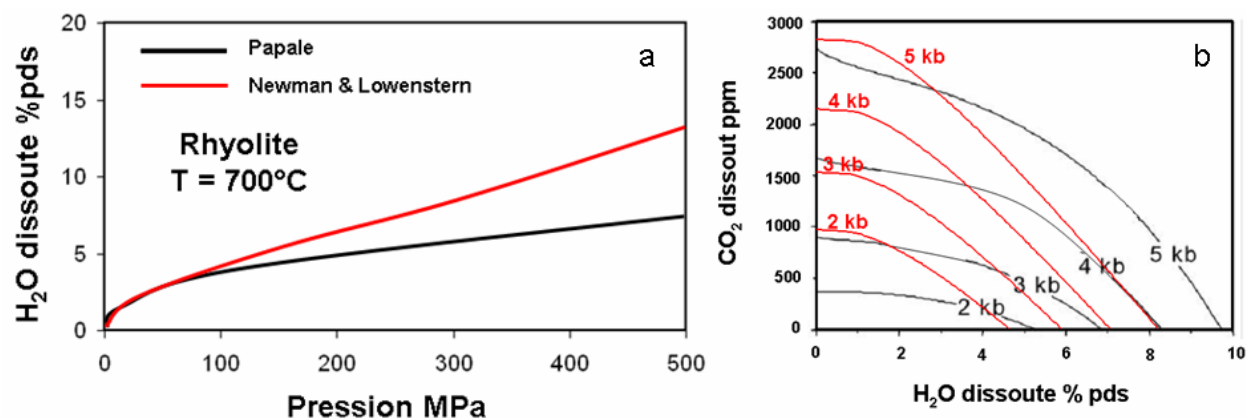
Auteurs	Espèces volatiles prises en compte	Type de liquide silicaté	Programme associé au modèle
[Moore et al, 1998]	H <sub>2</sub> O	tout type	Code VBA pour Excel®
[Papale, 1999]	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	tout type	Pas de logiciel associé
[Newman and Lowenstern, 2002]	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	basalte, rhyolite	VolatileCalc - Code VBA pour Excel®

Le modèle de solubilité de Papale [1999] permet de calculer les équilibres liquide-vapeur en fonction de la composition du magma, de la pression et de la température pour une très large gamme de composition des liquides silicatés. Néanmoins, il n'est accompagné d'aucun logiciel. Ceci, associé à la complexité du modèle, ne facilite pas son utilisation. Différents exemples de la littérature précisent que les résultats obtenus par ce modèle ont été procurés par Papale sur la base des données fournies par les auteurs [e.g. Métrich et al., 2001 ; Bertagnini et al., 2003 ; Liu et al., 2005]. Il est donc pratiquement impossible d'utiliser ce modèle sans l'intervention de son auteur.

Le logiciel VOLATILECALC, proposé par Newman et Lowenstern [2002], est basé sur les travaux expérimentaux de Dixon [1997] et permet aussi de modéliser les équilibres liquide-vapeur en fonction de la composition, de la pression et de la température.

Dans un certain nombre d'études, la comparaison entre les deux modèles précédemment décrits a été effectuée. Deux exemples en particulier permettent de cerner des différences notables. Liu et al. [2005] ont ainsi démontré que, dans le cas d'un liquide rhyolitique ( $T = 700^{\circ}\text{C}$ ), la solubilité de l'eau modélisée par Papale était toujours inférieure à celle calculée par Newman et Lowenstern (jusqu'à  $\sim 40\%$  pour 500 MPa ; Figure II-15a). Dans le cas d'un liquide basaltique (shoshonitique) à Stromboli, Bertagnini et al. [2003] et Métrich et al. [2005] ont évalué une importante divergence entre les deux modèles, principalement pour les valeurs basses en H<sub>2</sub>O (Figure II-15b) pouvant impliquer une différence non négligeable 500 bars à une pression de 3 kbars (si l'on considère un magma possédant 2,7 % d'H<sub>2</sub>O et 1100 ppm de CO<sub>2</sub>).

Il semblerait donc que, de manière générale, les pressions de fluide estimées à partir du modèle de Papale soient surestimées de façon significative.



**Figure II-15.** Comparaison des modèles de solubilité de Papale [1999] et Newman et Lowenstern [2002], (a) pour un liquide rhyolitique (adapté de [Liu et al., 2005]). La solubilité de l'eau prédite par le modèle de Papale est généralement inférieure à celle calculée par Newman et Lowenstern (avec une différence maximale ~40%) ; (b) pour un liquide basaltique à Stromboli ayant une teneur en SiO<sub>2</sub> de 49 % (adapté de [Bertagnini et al., 2003]). On note une importante différence entre les deux modèles, principalement pour les valeurs basses en H<sub>2</sub>O. La différence de pression est ainsi de 500 bars à 3 kbars si l'on considère un magma possédant 2,7 % d'H<sub>2</sub>O et 1100 ppm de CO<sub>2</sub>.

Dans la suite de cette étude, nous avons utilisé VOLATILECALC, pour calculer les pressions de piégeage des inclusions. Les caractéristiques générales ainsi que les paramètres d'utilisation de VOLATILECALC sont détaillés dans [Newman and Lowenstern, 2002]. Le calcul des pressions nécessite de déterminer la teneur en SiO<sub>2</sub> du magma (qui en fait intègre la variation de composition du liquide). La teneur en SiO<sub>2</sub> des basalte-trachybasaltes de l'Etna utilisée pour le calcul des pressions a été calculée à partir des coefficients  $\Pi$  (paragraphe II-4-1). VOLATILECALC est applicable aux magmas basaltiques modérément riches en H<sub>2</sub>O, et des pressions allant jusqu'à 500 MPa. Cependant, les pressions les plus hautes que nous avons calculées sont probablement surestimées en accord avec les récentes expériences qui montrent l'influence de l'eau sur la solubilité du CO<sub>2</sub> à haute pression [Botcharnikov et al. 2005] (voir section II-4-1).

Nous avons tenu compte dans notre étude des limites d'utilisation de VOLATILECALC et les avons systématiquement rappelées. On notera cependant que les pressions de piégeage estimées à



partir des teneurs en eau et CO<sub>2</sub> des inclusions des produits de l'Etna sont en bon accord avec les différentes données géophysiques (profondeurs de sismicité, localisations des zones de stockage, etc....). Ce point sera discuté dans les chapitres suivants.

### II-4-3. Evaluation des profondeurs correspondant aux pressions de piégeages calculées

A partir des valeurs de pressions totales ( $P_{CO_2} + P_{H_2O}$ ) calculées à l'aide de VOLATILECALC, les profondeurs de piégeage sont évaluées en considérant les différentes densités de l'encaissant liées à la lithologie de l'Etna. Deux cas de figures ont été considérés :

- une densité maximale de 2,8 g.cm<sup>-3</sup>, prenant en compte la remontée du magma à travers un corps plutonique dense s'étendant jusqu'à 18 km sous le volcan [Hirn et al., 1991 ; Chiarabba et al., 2000 ; Laigle et al., 2000].
- une densité variable dépendant des différentes lithologies décrites par Corsaro et Pompilio [2004a, b]. Les densités utilisées sont reportées dans le Tableau II-10. Il est important de noter ici que les auteurs n'ont pas tenu compte de l'influence du corps plutonique. Les densités obtenues sont donc globalement sous-évaluées.

La Figure II-16 représente les deux relations profondeur-pression obtenues. Une comparaison de ces 2 calculs montre des différences minimales : de 7 (pour 100 MPa) à 20 MPa (pour 500 MPa), correspondant à une variation de la profondeur de 400 (à ~ 4 km) à 800 m (à ~ 20 km).

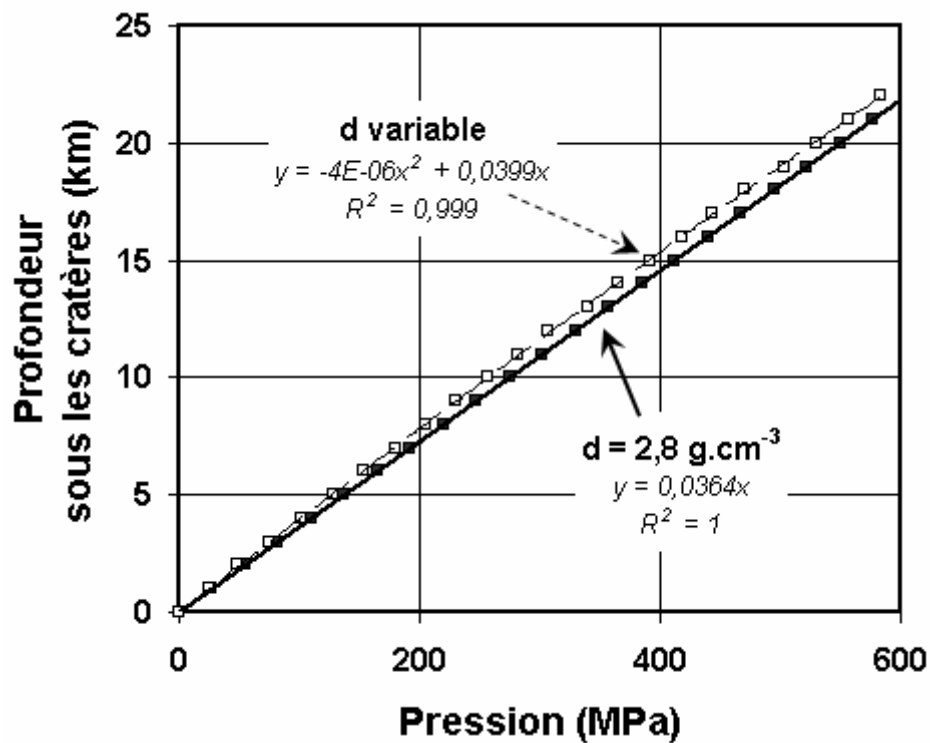
Nous utiliserons, dans la suite de cette étude, la relation profondeur-pression basée sur une densité variable [Corsaro and Pompilio, 2004a, b]. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau II-11.

**Tableau II-10.** Evolution de la densité des roches sédimentaires sous l'Etna en fonction de la pression (adapté de [Corsaro and Pompilio, 2004a, b])

Profondeur sous le niveau de la mer (km)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	±
<0	2,47	0,10
0,0-1,9	2,57	0,10
1,9-9,9	2,61	0,07
9,9-16,1	2,66	0,12
16,1-22,0	2,70	0,06

**Tableau II-11.** Pressions totales de fluide et profondeurs de piégeage associées

Pression (MPa)	Profondeur (km)
1	0,0
5	0,2
30	1,2
80	3,2
100	4,0
140	5,5
200	7,8
300	11,6
400	15,3



**Figure II-16.** Evolution de la pression totale par rapport à la profondeur de piégeage. Le modèle finalement retenu correspond à l'utilisation d'une densité  $d$  variable (voir Tableau III-10)



**Chapitre III**

—

**Activité éruptive**

**à l'Etna**

**durant la période 2000-2003**



# **Eruptions latérales contrôlées par des dykes intrusifs**



### III-1. L'éruption latérale de juillet-août 2001

Cette première étude concerne les produits émis lors de l'éruption latérale de 2001. Elle nous a notamment permis d'apporter des contraintes sur les teneurs en espèces volatiles dissoutes ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl, F) des magma actuels de l'Etna, ainsi que sur les pressions partielles ( $P_{\text{CO}_2}+P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) de piégeage des inclusions. Nous avons ainsi pu en déduire les profondeurs de remontée et de stockage des magmas et évaluer les mécanismes de dégazage et d'éruption lors de cet événement. Cette étude apporte, de plus, un éclaircissement sur l'évolution géochimique des magmas qui s'est produit dans les trente dernières années, et notamment leur enrichissement en alcalins. Les résultats et interprétations concernant l'éruption latérale de juillet-août 2001 ont fait l'objet d'une publication « **2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades** » dans la revue *Earth and Planetary Science Letters*. Nous en rappellerons ici les principales données et conclusions.

#### III-1-1. Description de l'activité éruptive

Après 6 mois de recrudescence de l'activité sommitale, principalement au Cratère Sud-Est (15 épisodes de fontaines de lave entre le 9 mai et le 17 juillet), l'Etna est de nouveau entré en activité le 17 juillet 2001. Cette courte éruption latérale fut précédée par 5 jours d'intense sismicité (e.g. [Patané et al., 2002] et Figure III-1) tandis que l'on observait des déformations de l'édifice [Bonaccorso et al., 2002] et que des fractures N-S s'ouvraient sur le haut versant sud du volcan, parallèlement aux fractures de la dernière éruption latérale de 1991 [Lanzafame et al., 2003]. Ces manifestations tectoniques sont en fait les conséquences de l'intrusion d'un dyke remontant pratiquement verticalement d'une profondeur  $\geq 3$  km sous le niveau de la mer [e.g. Patané et al., 2002 ; Lanzafame et al., 2003].

Le 17 juillet, l'activité débute par l'émission de coulées de lave le long d'un système de fractures s'étendant de la base du Cratère Sud-Est (SEC) jusqu'à 2700 m d'altitude. Plusieurs nouveaux cônes éruptifs se forment (dont celui à 2700 m, référencé UV1 ; Figure III-2).

Le 18 juillet, le dyke atteint la surface à 2100 m d'altitude. La nouvelle bouche ainsi formée (LV1 ; Figure III-2) devient le principal site d'activité effusive. Puis, le 19 juillet, le même dyke



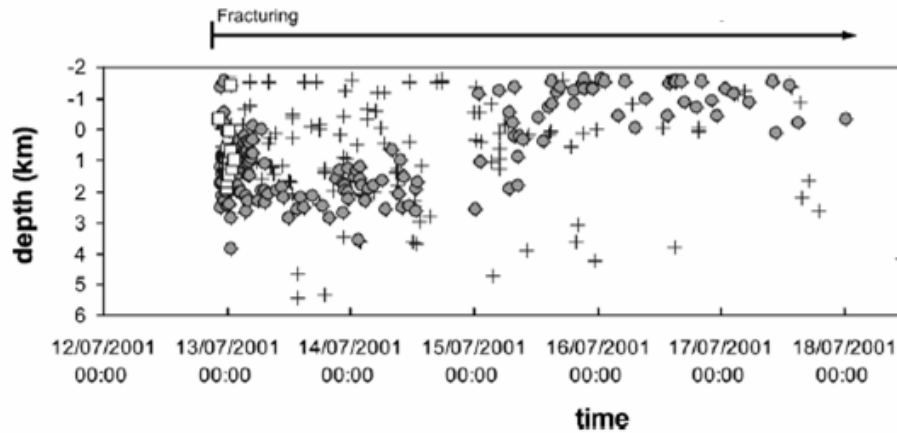


Figure III-1. Profondeur des séismes en fonction du temps (adapté de [Monaco et al., 2005]) durant les jours précédant l'éruption de 2001. Les ronds gris représentent les séismes accompagnant l'apparition des fractures N-S sur le haut versant sud du volcan, les carrés blancs correspondent à la sismicité associée au cratère Sud-Est et les croix représentent les autres séismes intervenus durant cette même période.

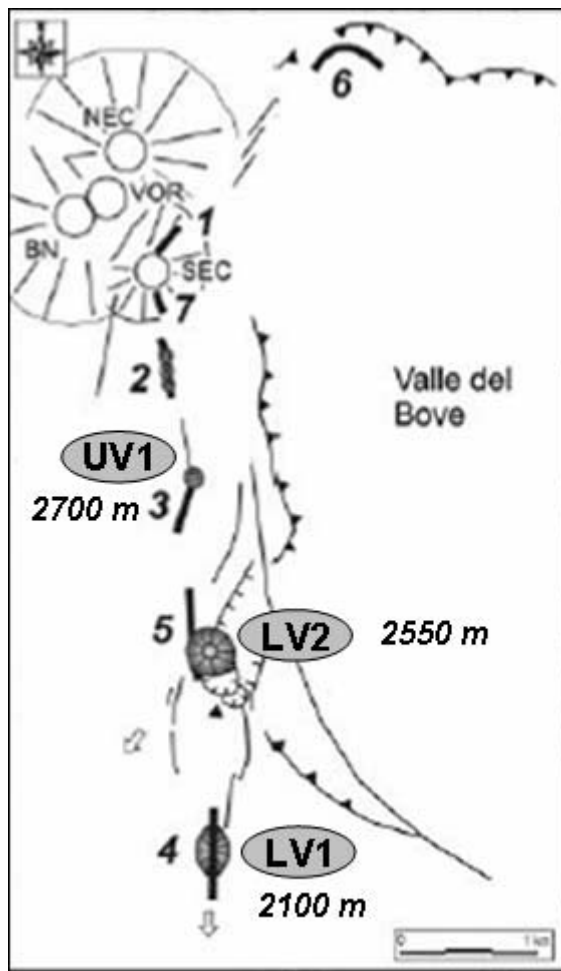


Figure III-2. Représentation schématique de la carte de l'éruption latérale de juillet - août 2001 (adaptée de [Lanzafame et al., 2003]). La numérotation des fissures suit l'ordre chronologique de leur ouverture. UV1 (2700 m), LV1 (2100 m) et LV2 (2550 m) correspondent aux bouches éruptives où les produits solides (laves, scories, lapillis) ont été prélevés. VOR, Voragine; NEC, Cratère Nord-Est; BN, Bocca Nuova; SEC, Cratère Sud-Est.

ouvre un second événement à 2550 m (LV2 ; Figure III-2). On observe alors, au niveau de ce nouveau cratère, une transition graduelle entre activité phréatomagmatique (19-24 juillet) et activité magmatique (jets stromboliens, fontaines de laves, coulées ; 25-31 juillet), qui ont pour conséquence l'élévation d'un cône pyroclastique haut d'une centaine de mètres. Au plus fort de l'activité, il est important de noter que les coulées de laves étaient émises par 6 différents sites effusifs à la fois (dont un dans le secteur nord est à partir du 20 juillet ; Figure III-2).

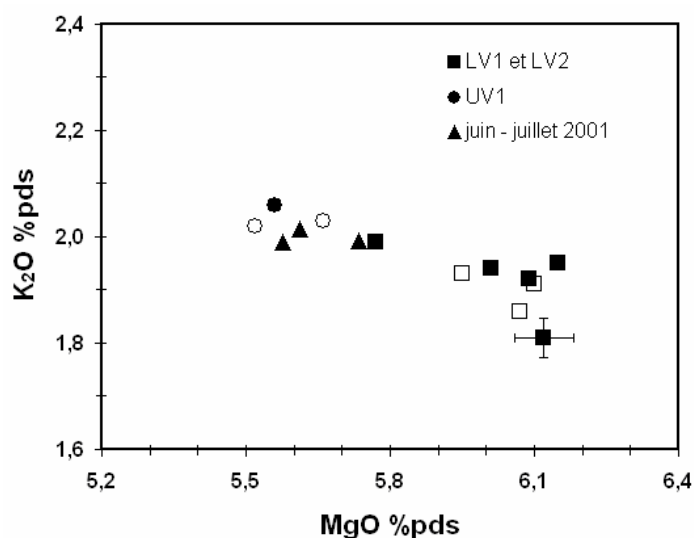
Après le 1<sup>er</sup> août, l'activité faiblit graduellement. Le 6 août, après une dernière recrudescence, toute activité cesse à LV2 et seules quelques coulées d'importances minimales sont encore émises au niveau des bouches UV1 (2700 m) et LV1 (2100 m). L'éruption s'arrête le 9 août après seulement 23 jours d'activité, une durée bien moindre que pour les précédentes éruptions latérales au flanc sud (5 mois en 1983 et 15 mois en 1991).

Le volume total de magma émis lors de l'éruption de 2001 a été évalué entre  $30\text{-}35 \times 10^6 \text{ m}^3$  [Acocella and Neri, 2003] et  $48 \times 10^6 \text{ m}^3$  [INGV, 2001], le plus gros ayant été émis par les bouches LV1 et LV2 (en comparaison, lors de la précédente éruption latérale en 1991-1993,  $\sim 230 \times 10^6 \text{ m}^3$  de magma avaient été émis sur 15 mois). La proportion de pyroclastes ( $\sim 10 \times 10^6 \text{ m}^3$ ) indique, quant à elle, un fort indice d'explosivité ( $\sim 0,2\text{-}0,3$ ) pour l'éruption de 2001.

### **III-1-2. Composition chimique et minéralogie des laves : extrusion simultanée de deux magmas différents**

Du point de vue des éléments majeurs, les produits mis en place au niveau des événements supérieurs ( $\geq 2700 \text{ m}$ , UV1 par exemple, mais aussi au SEC avant et au tout début de l'éruption) sont des trachybasaltes comparables à ceux émis par les conduits centraux au cours des 30 dernières années [Tanguy and Clocchiatti, 1984 ; Tonarini et al., 1995 ; Métrich et al., 1993 ; La Delfa et al., 2001]. Ces laves ont en moyenne 5.6 % de MgO et 2,04 % pds de K<sub>2</sub>O (Figure III-3) et sont riches en cristaux ( $\sim 30\%$ ), avec une majorité de plagioclase associés à des clinopyroxènes et des olivines [INGV, 2001 ; Clocchiatti et al., 2004].

Les laves émises à 2100 (LV1) et 2550 (LV2) mètres d'altitude ont une composition à la limite entre trachybasalte et basaltes (ce type de lave sera ci-après défini comme « basalte-trachybasalte »). Ces produits diffèrent de ceux des événements supérieurs (et donc de ceux des conduits centraux) par leur composition légèrement moins évoluée (Figure III-3) et leur faible



**Figure III-3.** Evolution de  $K_2O$  en fonction de  $MgO$  dans les laves et pyroclastes émis lors de l'éruption de 2001 (EPSL-Tableau I) et de plusieurs évènements de fontaines de laves en juin-juillet 2001 (Tableau III-1). Les données de Clocchiatti et al. [2004] concernant l'éruption de 2001 sont également reportées ici en symboles ouverts pour comparaison.

**Tableau III-1.** Composition des roches totales des produits émis lors des fontaines de lave avant l'éruption latérale de 2001 (7 juin, 15 juin et 7 juillet 2001). Elles viennent en complément des données obtenues sur les roches totales de l'éruption de juillet-août 2001 présentées dans le Tableau (EPSL-Table 1). Les éléments majeurs sont exprimés en % pds d'oxydes, les teneurs en S, Cl et F en % pds élémentaires, les éléments traces (Th, Rb, Nb, La, Cr, Ni et Co) en parties par millions (ppm). L'ensemble des analyses a été réalisé par le SARM (CRPG, Nancy, France). PF: perte au feu; nd: non déterminé.

Date	07/06/2001	15/06/2001	07/07/2001
Type	Scorie	Scorie	Scorie
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46.61	46.75	46.64
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.61	16.76	16.71
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.71	1.69	1.73
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.30	11.43	11.26
<b>MnO</b>	0.18	0.18	0.18
<b>MgO</b>	5.73	5.61	5.58
<b>CaO</b>	10.41	10.48	10.44
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.60	3.65	3.66
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.99	2.01	1.99
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.58	0.59	0.58
<b>PF</b>	-0.36	-0.44	-0.29
<b>Total</b>	98.4	98.7	98.5
<b>S</b>	<0.01	<0.02	<0.03
<b>Cl</b>	0.07	0.08	0.07
<b>F</b>	0.09	0.08	0.08
<b>Th</b>	7.0	7.0	7.1
<b>Rb</b>	47	48	46
<b>Nb</b>	41	42	41
<b>La</b>	54	56	55
<b>Cr</b>	28	30	27
<b>Ni</b>	30	29	27
<b>Co</b>	39	39	38
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.63	0.63	0.62
<b>S/Cl</b>	nd	nd	nd
<b>Cl/F</b>	0.8	1.0	0.8
<b>Rb/Th</b>	6.7	6.9	6.5

contenu en cristaux (~10%). Leur paragenèse minérale est atypique et constituée de minéraux ferromagnésiens, le plagioclase étant principalement exprimé dans la mésostase. La présence inhabituelle de mégacristaux d'amphibole a également été observée dans les premiers produits éruptés [Clocchiatti and Tanguy, 2001 ; Pompilio and Rutherford, 2002 ; Clocchiatti et al., 2004].

### III-1-3. Composition des olivines, de leurs inclusions vitreuses et des verres matriciels

Les olivines contenues dans les trachybasaltes mis en place à 2700 m (UV1) sont évoluées ( $Fe_{69,8-72}$ ). Leurs inclusions vitreuses représentent un liquide très différencié ( $K_2O = 2,6-3,7 \%$ ) et extrêmement dégazé (en moyenne,  $S = 0,078 \%$  et  $Cl = 0,148 \%$ ). Le globule de sulfure, associé aux titanomagnetites, existe dans certaines d'entre elles, indiquant que le liquide est saturé vis à vis du sulfure. Ce magma est caractéristique des magmas stockés peu profondément dans les conduits centraux [Tanguy and Clocchiatti, 1984 ; Armienti et al., 1994 ; Métrich et al., 1993 ; La Delfa et al., 2001].

L'étude des basaltes-trachybasaltes éruptés à 2100 (LV1) et 2500 (LV2) m révèle la présence de trois populations distinctes d'olivines dont les inclusions diffèrent par leur composition et leur teneur en constituants volatils. Elle a permis de mettre en évidence :

- l'arrivée d'un nouveau magma primitif riche en éléments volatils, principalement extrudé en faibles quantités à LV2, lors des fontaines de laves qui ont eu lieu vers la fin de l'éruption (25-31 juillet). Ce magma a été piégé sous forme d'inclusions vitreuses dans des olivines primitives ( $Fe_{80,5-82,4}$ , Population I), de formes squelettiques (caractéristique d'un processus de cristallisation rapide) à euhedrales. Les inclusions vitreuses ont une composition comparable, voire plus primitive, que celle de la roche totale ( $CaO/Al_2O_3 = 0,65-0,71$  ; EPSL-Fig. 3). Leurs teneurs en  $K_2O$  élevées (~2,0 %) sont typiques des basaltes riches en alcalins éruptés à l'Etna depuis 1974. Leur contenu en constituants volatils est  $\geq 4 \%$ , avec en moyenne 3,4 %  $H_2O$ , 0,32 % S, 0,16 % Cl, 0,094 % F (EPSL-Fig. 4) et entre 0,41 et 0,11 %. Les golfes piégés dans ces mêmes olivines sont sensiblement plus évolués, appauvris en eau et en soufre, mais enrichis en chlore et fluor.
- l'interaction entre ce nouveau magma primitif et un magma légèrement plus évolué, en cours de cristallisation, et qui représente le plus gros volume de laves émises en 2001. Ceci est

démontré par la présence d'une abondante population de phénocristaux d'olivine zonés inversement (cœurs Fo<sub>76-78</sub>, bordures Fo<sub>78-80</sub> ; Population II). La plupart des inclusions piégées dans ces cristaux est décrépitée et/ou partiellement cristallisée. Les quelques inclusions préservées (c.a.d. non cristallisées et pouvant être analysées) contiennent ~ 2,5 % d'eau, et font apparaître un appauvrissement relatif en eau de ce magma, par rapport aux termes les plus primitifs.

- la présence de cristaux (xénocristaux) extraits mécaniquement de la pile volcanique lors de la remontée du magma. Les inclusions vitreuses piégées dans ces olivines (Population III) possèdent une signature typique des basaltes etnéens pauvres en alcalins émis avant 1974, avec de faibles teneurs en K<sub>2</sub>O (~1,4 %; EPSL-Fig. 3) associées à de hautes concentrations en chlore (~0,22 % ; EPSL-Fig. 4).

Enfin, les verres matriciels associés aux produits émis à LV1 et LV2 sont généralement très évolués (jusqu'à 3,7 % de K<sub>2</sub>O ; EPSL-Fig. 4) et démontrent un appauvrissement notable du magma en éléments volatils au moment de la mise en place, avec des pertes importantes en H<sub>2</sub>O (~94%) et S (~96%) mais plus limitées en Cl (≤50%) et F (≤10%) (EPSL-Fig. 4). Néanmoins, quelques verres provenant de LV2 sont caractérisés par une teneur en Cl relativement élevée (~0,21 %) pour 3,3 % de K<sub>2</sub>O, suggérant la possibilité d'un dégazage plus limitée du Cl de l'ordre de ~25%. Ce point spécifique sera explicité ultérieurement au cours de notre étude.

### III-1-4. Mécanisme de l'éruption de juillet-août 2001

De nombreux auteurs ont montré que l'extrusion simultanée des deux types de lave distincts durant l'éruption de juillet-août 2001 était liée à l'intrusion d'un dyke N-S quasi-vertical sous le flanc sud de l'Etna suivant le mécanisme présenté en Figure III-4.

Nos investigations ont permis de montrer que les produits émis à UV1 sont caractéristiques des magmas stockés peu profondément dans les conduits centraux. Nous pouvons donc en conclure que les produits émis à UV1 (et plus généralement le long du système de fractures s'étendant de la base du SEC jusqu'à 2700 m d'altitude) résultent d'un drainage latéral du Cratère Sud-Est (Figure III-13).

En revanche, les basaltes-trachybasaltes émis à LV1 et LV2 sont remontés séparément des conduits centraux et de l'intrusion du dyke sous le flanc sud de l'Etna (Figure III-4). L'étude des inclusions vitreuses, des golfes et des verres matriciels nous a permis de calculer des pressions ( $P_{CO_2+P_{H_2O}}$ ) en utilisant  $V_{OLATILECALC}$  (voir détails Chapitre II), et de reconstruire les conditions de remontée, de dégazage et d'éruption de ce magma. En particulier, l'évolution des teneurs en  $CO_2$  et  $H_2O$  des inclusions vitreuses et des golfes piégés par les olivines représentée dans le diagramme  $CO_2$ - $H_2O$  (EPSL- Fig. 7) permet de mettre en évidence les 3 points suivants :

- 1- la remontée et le dégazage en système fermé d'un liquide basaltique potassique riche en éléments volatils (3,4 % d'eau en moyenne) d'une profondeur  $\sim 12$  km sous le niveau de la mer. Ce magma est uniquement extrudé en très faibles quantités à la fin de l'éruption ;
- 2- la présence d'une zone de stockage à  $\sim 200$  MPa (soit  $\sim 5$  km sous le niveau de la mer ; (EPSL- Fig. 7) qui coïncide avec la transition entre les nappes de flysch superficielles et la série carbonatée sous-jacente constituant le soubassement du volcan. Le magma stocké à  $\sim 200$  MPa, est un peu plus évolué que le liquide primitif et appauvri de la teneur en eau ( $\sim 1\%$  pds de moins, pour des teneurs en  $CO_2$  comparables). Cette déshydratation partielle du magma est expliquée par une accumulation de bulles de  $CO_2$  lors du stockage à  $\sim 200$  MPa. Il est intéressant de noter que la zone de stockage à  $\sim 200$  MPa semble être persistante vu que les liquides piégés par les xénocristaux (magmas pré-1974) l'ont été à des pressions similaires (EPSL- Fig. 7) ;
- 3- la remontée et le dégazage en système fermé de ce magma stocké, ayant alimenté le gros de l'éruption, se fait en présence d'une phase gazeuse (2,4 % ; courbe 3 - EPSL- Fig. 7) suffisante pour provoquer sa remontée et son extrusion de manière violente.

L'ensemble de ces données, en accord avec les observations géophysiques, démontre que l'éruption de 2001 résulte d'une mise en pression graduelle du système superficiel due à la remontée d'un magma primitif profond ( $\geq 12$  km) et à son accumulation à des profondeurs plus modérées (6-5 km).

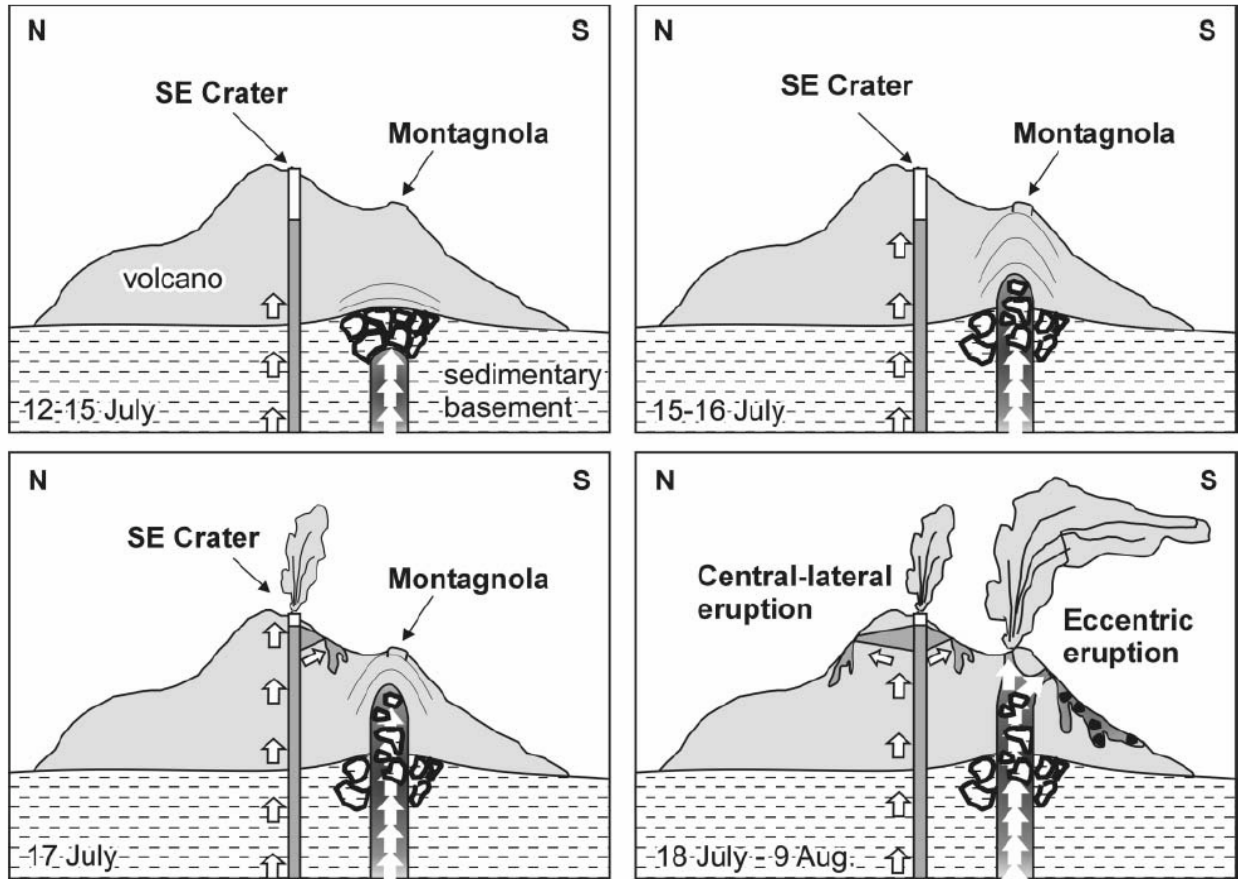


Figure III-4. Représentations schématiques N-S de la propagation du dyke avant et pendant l'éruption de juillet-août 2001 (tiré de [Lanzafame et al., 2003]).

### III-1-5. Evolution géochimique des laves de l'Etna depuis 1974

Le magma le plus primitif émis en 2001 est caractéristique du nouveau magma riche en alcalins ( $K_2O \sim 2,0 \%$ ) et en éléments volatils ( $\geq 4 \%$ ) alimentant l'Etna depuis 1974 [Tanguy et al., 1997], dont une infime partie avait été émise jusqu'en 2001. Il possède un rapport S/Cl (2,0 ; EPSL- Fig. 5) plus élevé et des rapports Cl/K (0,10) et Cl/F (1,7) plus bas que ceux observés dans les basaltes historiques de l'Etna, pauvres en alcalins, caractéristiques de la période pré-1974 ( $S/Cl = 1,5$  ;  $Cl/F = 2,8$  ;  $Cl/K = 0,18$ ).

Nous avons comparé les résultats acquis sur les produits de 2001 à une compilation des données de la littérature. On trouve ainsi une grande similarité entre le basalte-trachybasalte riche en  $K_2O$  émis en 2001 et celui de 1974. La variation des rapports K/Th et Rb/Th en fonction du Th dans les laves de l'Etna pré- et post-1974 (EPSL- Fig. 8) montre également que



l'enrichissement en alcalins des magmas de l'Etna résulte du mélange entre deux pôles magmatiques : (i) le nouveau magma basaltique potassique (émis en 1974 et 2001, et lors de quelques autres évènements entre ces deux dates ; EPSL- Fig. 8) et (ii) les trachybasaltes, relativement pauvres en alcalins, qui stagnaient et cristallisaient dans les conduits depuis environ 30 ans. Ce nouveau magma basaltique a ainsi progressivement remplacé l'ancien magma et domine actuellement dans le système de l'Etna.

Comme nous l'avons expliqué au Chapitre I (section I-2), 2 hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine des singularités géochimiques de ce nouveau magma basaltique alimentant les conduits du volcan :

- 1- Une contamination crustale superficielle expliquant l'enrichissement sélectif en alcalins des magmas par des fluides dérivés des séries de flyschs constituant la partie superficielle du soubassement sédimentaire de l'Etna [Joron and Treuil, 1984 ; Clocchiatti et al., 1988 ; Michaud, 1991].
- 2- un processus profond impliquant un manteau contaminé par des fluides aqueux [Condomines et al., 1987 ; Tonarini et al., 2001 ; Armienti et al. 2002], soit par un composant de type « arc » dans les magmas primaires [Schiano et al., 2001].

Les pressions calculées à partir des teneurs en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions vitreuses démontrent que les magmas riches en  $K_2O$  proviennent d'une profondeur  $>10$  km, ce qui exclue une contamination sélective en alcalins superficielle comme processus dominant, en accord avec Condomines et al. [1995] et Tonarini et al. [2001]. En revanche, les inclusions des échantillons de 2001 montrent un appauvrissement relatif en Cl, et faibles rapports Cl/F par rapport aux magmas pre-1970. Les singularités géochimiques observées dans les laves actuelles de l'Etna pourraient ainsi résulter de la fusion partielle d'une portion du manteau, contaminée par un composant fluide riche en alcalins et en Sr radiogénique mais cependant appauvri en chlore.

### III-1-6. Conclusion

Nos investigations sur l'éruption de l'Etna en juillet-août 2001 nous ont permis de poser les premières contraintes sur les conditions de remontée et de dégazage du magma lors d'épisodes



éruptifs latéraux, ainsi que sur l'évolution du système d'alimentation du volcan depuis le début de la période de suractivité commencée en 1974. Le chapitre suivant, consacré à l'éruption latérale de 2002-2003 (survenue seulement 18 mois après celle de 2001) permettra de compléter les différents modèles proposés ici, en apportant de nouvelles données sur les magmas les plus primitifs émis à l'Etna.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Earth and Planetary Science Letters 228 (2004) 1–17

EPSL

[www.elsevier.com/locate/epsl](http://www.elsevier.com/locate/epsl)

## 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades

N. Métrich<sup>a,\*</sup>, P. Allard<sup>a,b</sup>, N. Spilliaert<sup>a</sup>, D. Andronico<sup>b</sup>, M. Burton<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Pierre Süe, CNRS-CEA, Saclay 91191, France

<sup>b</sup>Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), Catania, Italy

Received 4 March 2004; received in revised form 14 September 2004; accepted 22 September 2004

Available online 28 October 2004

### Abstract

Since the early 1970s enhanced eruptive activity of Mount Etna has been accompanied by selective geochemical changes in erupted lavas, among which a gradual increase of alkalis whose origin is still debated. Here we provide further insight into the origin of this recent evolution, based on a detailed study of the chemistry and dissolved volatile content of melt inclusions trapped in olivine crystals of unusual plagioclase-poor primitive basalt that was extruded during a highly explosive flank eruption in July–August 2001. Two types of lava were erupted simultaneously along a N–S fracture system. Trachybasalts from the upper vents (2950–2700 m) were simply drained out by fracturing of the central volcanic conduit. They are identical to summit crater lavas and contain Mg-poor olivines (Fo<sub>70–72</sub>) with evolved and volatile-poor melt inclusions that represent late-stage crystallisation during shallow open conduit degassing. In contrast, plagioclase-poor basalt (80% of total) extruded through the lower vents (2550–2100 m) derived from lateral dyke intrusion of a more primitive and volatile-rich magma across the sedimentary basement. This primitive melt is best preserved in rare Fo<sub>82.4–80.5</sub> skeletal olivines present in lapilli deposits from the most powerful activities at the 2550 m vent. Its high dissolved contents of H<sub>2</sub>O (3.4 wt.%), CO<sub>2</sub> (0.11 to 0.41 wt.%), S (0.32 wt.%), Cl (0.16 wt.%) and F (0.094 wt.%) point to its closed system ascent from ~400 to 250 MPa (~12 to 6.5 km depth b.s.l.). However, the predominance of euhedral olivine phenocrysts with common reverse zoning (cores Fo<sub>76–78</sub> and rims Fo<sub>78–80</sub>) and decrepited inclusions shows that most of the erupted basalt derived from a slightly more evolved, crystallizing body of the same magma that was invaded by the uprising primitive melt prior to erupting. The few preserved inclusions in these olivines indicate pre-eruptive storage of that magma body at about 5 km depth b.s.l., in coherence with seismic data.

We propose that the 2001 flank eruption resulted from gradual overpressuring of Etna's shallow plumbing system due to the influx of volatile-rich primitive basalt that may have begun several months in advance. We find that this basalt is much richer in alkalis (2.0 wt.% K<sub>2</sub>O) and has higher S/Cl (2.0) but lower Cl/K and Cl/F ratios than all pre-1970s Etnean lavas (1.4 wt.% K<sub>2</sub>O, S/Cl=1.5), as further exemplified by melt inclusions in entrained olivine xenocrysts. Combining these new observations with previously published data, we argue that the 2001 basalt represents a new alkali-rich basic end-member feeding Mt. Etna, only

\* Corresponding author. Tel.: +33 1 6908 8511; fax: +33 1 6908 6923.

E-mail address: [metrich@drecam.cea.fr](mailto:metrich@drecam.cea.fr) (N. Métrich).

few amount of which had previously been extruded during a 1974 peripheral eruption and, more recently, during brief paroxysmal summit events. Over the last three decades this new magma has progressively mixed with and replaced the former K-poorer trachybasalts filling the plumbing system, leading to extrusion of gradually more primitive and alkali-richer lavas. Its geochemical singularities cannot result from shallow crustal contaminations. Instead, they suggest the involvement of an alkali-richer but Cl-poorer arc-type component during recent magma genesis beneath Etna.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Mt. Etna; volatiles; degassing; eruptive mechanism; magma geochemistry

## 1. Introduction

Mount Etna, in Sicily, is a very active and quite exceptional alkali basaltic volcano for two main aspects: (i) its peculiar tectonic setting, at the boundary of the colliding African and European plates and in the foreground of slab subduction under the Aeolian island arc [1,2], and (ii) its huge gas emission rate [3–5] and unusually high magma volatile content [6–8]. Studies of melt inclusions trapped in early formed olivine crystals of historical and recent Etna basalts have revealed that these contain much higher amounts of H<sub>2</sub>O ( $\geq 1$  to 2.5 wt.%), S (0.25–0.3 wt.%) and Cl (0.15–0.2 wt.%) than alkali basalts elsewhere [6–8]. From their S content and the time-averaged CO<sub>2</sub>/S ratio of the summit plume emissions, their original CO<sub>2</sub> content was estimated to be as high as 1.3–1.5 wt.% [5,9], twice that of Kilauea parental basalt [10]. Such a volatile richness of Etna basalts, together with subduction-type influences on their trace element content (e.g. [11,12]) and isotopic ratios [13,14], suggest a volatile imprint of regional subduction processes upon the underlying mantle [5].

Moreover, remarkable changes have taken place on Mount Etna since the early 1970s. While its mean lava extrusion rate increased by  $\sim 4$  times compared to the previous two centuries [15,16], the erupted lavas have shown an unprecedented, selective increase in alkalis (K, Rb and Cs [11,17,18]), <sup>226</sup>Ra [19,20], and both radiogenic Sr [14,20–22] and B [14] with respect to previous historical lavas. This recent geochemical evolution, particularly obvious since a peripheral (or “eccentric”) eruption in 1974 [23], has been widely debated and attributed to two possible processes: a) a shallow crustal contamination by fluids derived from the upper sedimentary basement [11,17,24] or/and b) the new contribution of an alkali-rich basic magma

[19] possibly contaminated by crustal material upon ascent [20]. Detailed investigations of the volatile content of pre- and post-1974 lavas might allow further discrimination between these processes.

A key opportunity to such investigations was offered by the new flank eruption of Etna in July–August 2001 [25]. This event, which happened 9 years after a precedent major flank eruption in 1991–1993, was highly explosive and produced unusual plagioclase-poor primitive basalt containing amphibole megacrysts and abundant xenoliths from the sedimentary basement [25,26]. Moreover, it was followed by an unprecedented fivefold reduction in average Etna's SO<sub>2</sub> discharge [27]. The 2001 eruption thus represents a milestone in the intense eruptive cycle initiated in the early 1970s. Here we report on detailed investigations of both the chemistry and the volatile content of olivine-hosted melt inclusions of its products. In particular, we report the first data set ever obtained for both H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl and F dissolved in same melt inclusions of a primitive basalt on Etna. Our results provide chemical and pressure constraints upon the 2001 eruption mechanism, but also reveal significant volatile changes in post-1974 Etna basalts compared to previous lavas. These new observations, combined with previously published data, allow us to draw an updated interpretative framework of the evolution of Mt. Etna magma feeding system over the last three decades.

## 2. Volcanological framework

We summarise below the main relevant features of the July–August 2001 flank eruption [16,25,28]. It happened after 6 months of increasing summit eruptive activity, especially at Southeast crater (SEC, 3250 m

a.s.l.) where 15 lava fountaining episodes occurred between May 9 and July 17. The eruption itself was heralded by 5 days (July 12 to 16) of very intense seismicity [29], ground deformations [30] and N–S fracturing of the upper south volcano flank [31], which were the consequences of vertical dyke intrusion rising from  $\geq 3$  km depth b.s.l. [29]. On July 17 continuous lava effusion began along an upper fracture system extending from the base of SEC down to 2600 m a.s.l., forming new scoriae cones among which the 2700 m vent (UV1, Fig. 1). On July 18, the ascending dyke first cut the surface topography at 2100 m a.s.l., where vent LV1 became the major site of lava effusion. Then, on July 19 it opened a second vent at 2550 m (LV2)

where a gradual transition from phreatomagmatic explosions (July 19–24) to Strombolian activity, lava fountains and lava flows (July 25 to 31) built a  $\sim 100$  m high pyroclastic cone [32]. During that most vigorous phase of the eruption six effusive centres (including new fissure vents in the NE sector) were active and the longest lava flows threatened the inhabited southern slopes [25]. After August 1 the eruption started to gradually reduce in intensity and finally stopped on August 9. Estimates of the bulk amount of erupted magma range from  $\sim 30\text{--}35 \times 10^6 \text{ m}^3$  [28] to  $48 \times 10^6 \text{ m}^3$  [25], most of which ( $>80\%$ ) from the lower vents LV1 and LV2. The high proportion of pyroclastites ( $\sim 10 \times 10^6 \text{ m}^3$  [28]) illustrates the high explosivity of that eruption which, otherwise, was much shorter (23 days) and of much smaller magnitude than the preceding 1991–1993 flank eruption (15 months and  $230 \times 10^6 \text{ m}^3$  [33]).

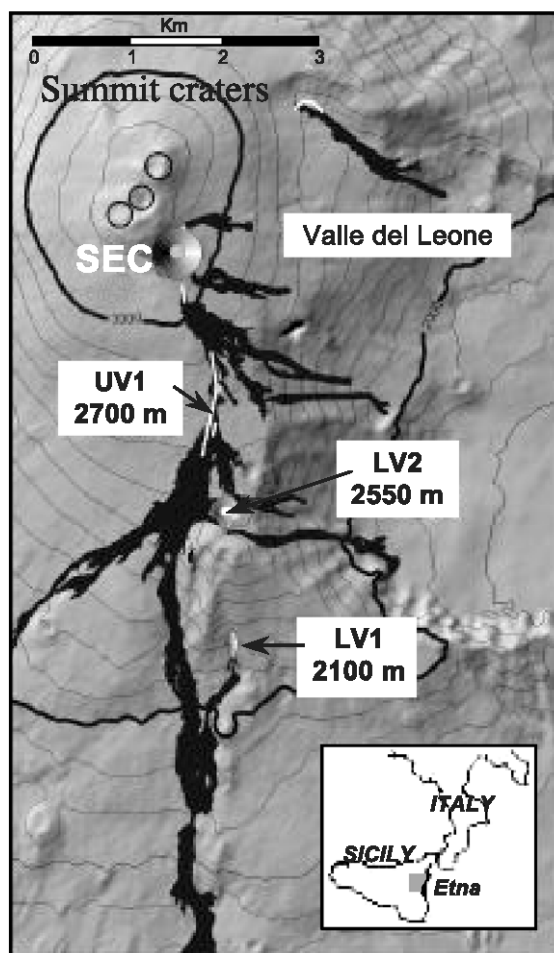


Fig. 1. Location of UV1, LV1 and LV2 eruptive vents and map of lava flows from the July–August 2001 eruption of Mount Etna. Modified from [52].

### 3. Sample description and analytical procedures

We focussed our study on the products of explosive activity at vents UV1, LV1 and LV2 (Fig. 1). The samples include a variety of scoriae blocks (10–40 cm large) produced by Strombolian activity at the three vents and crystal-rich deposits ( $>3$  m thick) of cm-sized lapillis produced by lava fountains and Strombolian explosions at LV2 (25–31 July). Due to their rapid quenching, these products were the most appropriate to recover well-preserved melt inclusions. For comparison, we also analysed a water-quenched lava flow sample erupted from SEC 2 months before the eruption (18 May 2001).

The bulk rocks were analysed at CRPG (Nancy, France) for major (by ICP-AES), minor and trace elements (by ICP-MS), including S, Cl and F (by specific techniques; Table 1). Then, a total of about 500 olivines were hand-picked under binocular from the 1–2 and 0.5–1 mm grain size fractions of the ground samples. As a whole, 80 crystals were embedded in epoxy and prepared for melt inclusion analysis. The compositions of olivine crystals and of their melt inclusions, including their S, Cl and F contents (Table 2), were measured with a SX50 CAMECA electron microprobe (Camparis, Paris 6 Univ., France), as described in [34]. Fluorine was determined by coupling two TAP crystals and in

Table 1  
2001 Etna whole rock compositions

Samples	UV1 Scoria	LV2 Scoria	LV2 Lava	LV2 Lapilli <sup>a</sup>	LV2 Lapilli <sup>b</sup>	LV1 Scoria	SEC-1999 Lava <sup>c</sup>	1974 Lava <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub>	47.52	47.45	47.47	47.66	47.54	47.30	47.71	46.96
TiO <sub>2</sub>	1.68	1.63	1.64	1.67	1.64	1.64	1.66	1.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.45	17.12	16.72	16.25	16.58	16.94	18.12	17.03
FeO <sub>tot</sub>	10.32	10.19	10.34	11.36	11.46	10.34	9.87	10.28
MnO	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	5.56	5.77	6.15	6.12	6.09	6.01	4.75	6.16
CaO	10.65	10.69	10.86	11.43	11.08	10.79	10.47	10.96
Na <sub>2</sub> O	3.74	3.57	3.40	3.23	3.37	3.37	3.87	3.56
K <sub>2</sub> O	2.06	1.99	1.95	1.81	1.92	1.94	2.12	1.97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.55	0.53	0.51	0.47	0.46	0.51	0.53	0.52
L.O.I.	0.48	0.25	0.39	0.42	0.35	0.16	nd	0.65
S	0.011	0.011	0.011	0.015	0.020	0.012	nd	nd
Cl	0.073	0.074	0.102	0.096	0.097	0.109	nd	nd
F	0.064	0.059	0.068	0.059	0.059	0.08	nd	nd
Th	nd	nd	nd	6.8	7.1	nd	8.2	7.0
La	nd	nd	nd	52.2	53.5	nd	nd	52.7
Rb	nd	nd	nd	45.7	47.2	nd	49.5	46.1
Nb	nd	nd	nd	39	40	nd	nd	43
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.62	0.65	0.70	0.67	0.64	0.58	0.67
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	0.55	0.56	0.57	0.56	0.57	0.58	0.55	0.56
S/Cl	0.15	0.15	0.11	0.16	0.21	0.11	nd	nd
Cl/F	1.1	1.2	1.5	1.6	1.6	1.4	nd	nd
Rb/Th	nd	nd	nd	6.7	6.7	nd	6.0	6.6
Rb/Nb	nd	nd	nd	1.17	1.18	nd	nd	1.07

Major oxides (wt.%) were analysed by ICP-AES, Th, La, Rb and Nb (wt ppm) by ICPMS, and S, Cl and F (wt.%) by specific techniques (CRPG, France).

<sup>a</sup> LV2 lapilli deposits sampled at depths of 20 cm.

<sup>b</sup> LV2 lapilli deposits sampled at depths of 1 m.

<sup>c</sup> Compositions of both the 09/1999 SEC [37] and 1974 [11,14,23] lavas are reported for comparison. L.O.I.: loss of ignition; nd: not determined.

scanning mode, with 10 kV high voltage, 60 nA beam current, 15  $\mu$ m beam size, and 400 sec counting time. The accuracy and reproducibility of fluorine data ( $\pm 10\%$ ) were calibrated against reference glass samples containing 140 to 4200 wt ppm F, including VG2 international standard ( $225 \pm 70$  ppm F).

The dissolved amounts of water and carbon were determined in double-face polished inclusions using a Nicolet Magna-IR 550 Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) equipped with a global source, a MCT/A detector, a KBr-XT beam splitter, and coupled with a Spectra-Tech microscope. Concentrations ( $C$ , wt.%) were calculated according to the Beer–Lambert's law, as  $C = 100 \times A \times M / [\epsilon \rho e]$ , where  $A$  is the absorbance,  $M$  the molar mass of the species ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\epsilon$  the molar absorptivity ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $\rho$  the glass density ( $2.69 \pm 0.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [34]), and  $e$

the sample thickness ( $\pm 3 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ) measured with a Mitutoyo digital comparator. The absorbance was measured from background-subtracted spectra at  $3535 \text{ cm}^{-1}$  for water and  $1525 \text{ cm}^{-1}$  for carbonates. For the latter, peak deconvolution with Gaussian/Lorentzian peak fitting takes into account the contribution of molecular  $\text{H}_2\text{O}$  at  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . The molar absorptivity for  $\text{H}_2\text{O}$ , determined from reference Etna basaltic glasses doped with 1.2, 1.47, 3.0 and 3.5 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$  (KFT determination,  $\pm 5\%$  relative error; B. Scaillet, ISTO, Orléans), is  $\epsilon^{3535} = 65.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [34]. The absorptivity for  $\text{CO}_3^{2-}$  was calculated as  $\epsilon^{1525} = 451\text{--}342 [\text{Na}/(\text{Ca}+\text{Na})]$  from [35].

However, many of the melt inclusions were too small to be prepared for FTIR analysis, so their  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  contents were determined with alternate methods. Their water content was derived as the difference ( $\Delta \text{H}_2\text{O}$ ) between their total oxide compo-

Table 2  
Selected compositions of melt inclusions, glass embayments and matrix glasses

	LV2								LV1		UV1		SEC-Lava	
	33 MI	2a MI <sup>a</sup>	2b MI <sup>a</sup>	14 MI	7 MI	Microphenocrysts MI—average	Xenocrysts MI—average	Matrix Glass	MI		MI	Emb.	MI	
<i>N</i> , <i>n</i> <sup>b</sup>	4,1	5,1	11,1	10,1	3,1	36,10	S.D.	29,9	S.D.	4,1	3,1	8,1	3,1	4,1
SiO <sub>2</sub> wt.%	43.66	43.88	46.58	47.02	45.51	44.11	0.73	45.10	0.54	49.44	50.76	48.46	49.50	49.87
TiO <sub>2</sub>	1.72	1.88	1.81	1.33	1.79	1.85	0.15	1.64	0.13	1.89	2.09	1.44	2.01	2.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.66	16.49	17.07	17.44	16.59	16.19	0.67	16.95	0.44	17.55	16.62	16.00	16.39	16.83
FeO <sub>total</sub>	11.06	10.08	9.97	11.30	10.84	10.20	0.56	10.66	0.28	10.01	10.40	12.20	10.72	10.03
MnO	0.21	0.18	0.21	0.22	0.25	0.18	0.03	0.16	0.05	0.25	0.26	0.20	0.26	0.26
MgO	6.82	5.58	4.79	3.81	5.12	5.98	0.81	5.15	0.39	3.09	2.95	4.35	3.37	2.21
CaO	10.83	10.77	9.54	10.60	9.88	11.03	1.00	9.83	0.38	8.79	7.06	8.14	7.71	8.10
Na <sub>2</sub> O	3.11	3.27	3.74	4.09	3.36	3.24	0.18	3.56	0.22	4.55	4.92	4.74	5.26	6.01
K <sub>2</sub> O	1.96	2.07	2.11	2.49	2.11	2.01	0.07	1.42	0.15	3.01	3.78	2.75	3.44	3.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.57	0.58	0.62	0.76	0.90	0.62	0.11	0.56	0.09	0.89	1.15	0.76	1.02	1.14
S	0.314	0.311	0.162	0.145	0.294	0.322	0.016	0.322	0.043	0.012	0.018	0.078	0.023	0.038
Cl	0.157	0.160	0.176	0.193	0.189	0.160	0.008	0.218	0.012	0.202	0.160	0.20	0.142	0.169
F	nd	0.096	0.101	nd	0.099	0.094	0.008	0.082	0.009	0.122	0.143	nd	nd	nd
Total	96.07	95.35	96.88	99.40	96.93	95.98		95.65		99.81	100.31	99.32	99.85	100.78
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.65	0.55	0.61	0.60	0.68	0.05	0.58	0.02	0.50	0.42	0.51	0.47	0.48
S/Cl	0.63	2.0	0.92	0.75	1.6	2.0	0.1	1.5	0.2	0.06	0.11	0.39	0.16	0.22
Cl/F	2.0	1.6	1.7	nd	1.9	1.7	0.1	2.5	0.2	1.7	1.1	nd	nd	nd
Fo mol% <sup>c</sup>	81.8	80.7	80.4	73.8–76.6	77.3	81.2	0.6	77.5	0.4		72.7–74.9	69.8	nd	78–72

S.D.: standard deviation; MI: melt inclusion; Emb.: glass embayment. nd: not determined.

<sup>a</sup> Inclusions illustrated in Fig. 2B.

<sup>b</sup> *N*,*n*: average of *N* analyses in *n* melt inclusions.

<sup>c</sup> Fo=[100×Mg/(Fe+Mg)].

sition (plus dissolved CO<sub>2</sub>, Cl, S and F contents) and that of anhydrous glasses measured with electron microprobe (avoiding any Na loss). Calibration was made with the same H<sub>2</sub>O doped Etna glasses as for FTIR analysis and yielded the following relationship: H<sub>2</sub>O wt.%=1.3821(ΔH<sub>2</sub>O)<sup>0.6536</sup> (*r*<sup>2</sup>=0.957). Water amounts determined with both this approach and FTIR in selected inclusions were found to agree within ±10%. Carbon concentrations were measured with the LPS nuclear microprobe, using the <sup>12</sup>C(d, p)<sup>13</sup>C reaction [34]. They were calibrated against a scapolite standard (6800 ppm C) and checked against a water-rich reference Etna glass containing 300±30 ppm C and 3.0±0.15 wt.% H<sub>2</sub>O, closely representative of the melt inclusions (±10% relative error). A good consistency between FTIR and nuclear microprobe results was verified through analysis of the largest melt inclusions. The reported CO<sub>2</sub> concentrations (Table 3) may be minimal for some inclusions, since possible CO<sub>2</sub> diffusion in their post-entrapment contraction bubble was not quantified. However, the very fast quenching and good preser-

vation of all selected inclusions (see below) warrants a limited bearing of this effect.

## 4. Results

### 4.1. Whole rock compositions

The bulk rock samples have a closely similar chemical composition, with MgO and K<sub>2</sub>O ranging from 5.6 to 6.2 wt.% and 1.8 to 2.1 wt.%, respectively (Table 1). However, they strongly differ in their mineralogy. Trachybasalts from the upper vents are crystal-rich (~30%), with dominant plagioclase associated with minor clinopyroxene and olivine [25], and are similar to recent lavas from the summit craters (e.g. [22,36,37]; Table 1). Lavas from the lower vents, instead, are at the limit between trachybasalt and basalt, are less crystalline and have an unusual paragenesis, composed of scarce plagioclase and olivine but abundant pyroxene phenocrysts, as well as uncommon amphibole megacrysts [25]. These



Table 3

Volatile concentrations in olivine melt inclusions (MI) and in one matrix glass from 2001 products

Samples	Fo (mol%) <sup>a</sup>	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O (wt.%)	H <sub>2</sub> O (wt.%)	CO <sub>2</sub> (ppm)	S (wt.%)	Cl (wt.%)	F (wt.%)
<i>Cogenetic crystals</i>								
33-MI	81.8	0.69	1.96	2.9	4075	0.314	0.157	nd
20-MI	81.7	0.67	2.09	3.1	1748	0.334	0.159	0.091
18-1MI	81.7	0.69	2.02	3.6	1794	0.309	0.155	0.087
18-3-MI	81.6	0.57	2.15	2.5	1052	0.256	0.182	nd
9-MI	81.1	0.71	1.99	3.6	2601	0.332	0.147	0.083
2b-MI	80.7	0.65	2.07	3.5	1136	0.311	0.157	0.096
2a-MI	80.6	0.55	2.04	2.6	94	0.162	0.176	0.101
8-MI	80.5	0.73	1.97	2.4	838	0.318	0.164	nd
51-MI	78.8	0.62	1.97	3.4	1285	0.329	0.166	0.103
10-MI	77.4	0.56	2.06	2.7	895	0.289	0.172	0.093
55-MI	77.4	0.53	2.84	0.9	202	0.095	0.217	0.112
92-MI	81.2	0.66	2.15	2.9	nd	0.297	0.145	nd
7-MI	77.1	0.60	2.11	2.6	1169	0.294	0.189	0.099
Matrix glass	70.6	0.43	3.70	0.2	<50	0.015	0.154	nd
<i>Xenocrysts</i>								
B1-MI	78.4	0.58	1.21	3.3	1296	0.310	0.210	nd
53-MI	77.7	0.60	1.34	3.5	1273	0.324	0.225	0.112
50-MI	77.6	0.55	1.34	2.8	1285	0.279	0.210	0.081
52a-MI	77.0	0.59	1.34	3.3	1586	0.346	0.231	0.066
52b-MI	77.0	0.58	1.25	3.0	1703	nd	nd	nd
11-1-MI	75.9	0.44	1.72	2.7	1292	0.310	0.330	0.077
11-2-MI	75.9	0.45	1.76	2.6	1211	0.328	0.330	0.071
54-MI	75.6	0.48	2.09	2.4	nd	0.067	0.275	nd
56-MI	74.0	0.40	2.57	2.1	nd	0.072	0.288	0.103
1-MI	73.2	0.34	2.64	1.4	nd	0.082	0.316	0.078
57-MI	72.9	0.32	2.10	2.8	1197	0.087	0.238	0.074

<sup>a</sup> Fo=[100×Mg/(Fe+Mg)]. nd: not determined.

amphiboles (mainly pargasite), more prevalent in the first erupted lavas, were inferred to have grown from a vapour phase [26] under relatively low temperature (<1000 °C) and  $P_{H_2O}$  > 75 MPa [38].

#### 4.2. Olivine crystals and their melt inclusions

Table 2 reports the chemical compositions of representative olivine crystals, of their melt inclusions, and of the bulk matrix glasses. The composition of melt inclusions was corrected for the amount of post-entrapment olivine crystallisation, using  $K_D = [(FeO/MgO)_{ol}/(FeO/MgO)_{melt}]$  of 0.29 to 0.30 for equilibrium partitioning of FeO and MgO between olivine and liquid in Etna basalt [8]. This correction was found to be negligible for most inclusions, ranging from 0% to 3% at most. Table 3 reports the H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl and F content of all

inclusions in which these volatiles could be measured systematically.

##### 4.2.1. Products from the lower vents (LV1, LV2)

Scoriae and lapillis from the lower vents contain three distinct populations of olivines whose melt inclusions differ in their chemistry and volatile content.

**4.2.1.1. Population I.** This population was found prevalently in lava fountain-related lapilli deposits from LV2, being scarcer in products from LV1. It consists of Mg-rich (Fo<sub>82.4–80.5</sub>) microphenocrysts (0.5–1 mm) with thin rims of normal zoning (Fo<sub>80–78</sub>), whose morphology ranges from skeletal to euhedral. The rare skeletal olivines indicate crystallisation ongoing during rapid magma ascent. They contain both melt inclusions (20–50 µm) and glass embay-

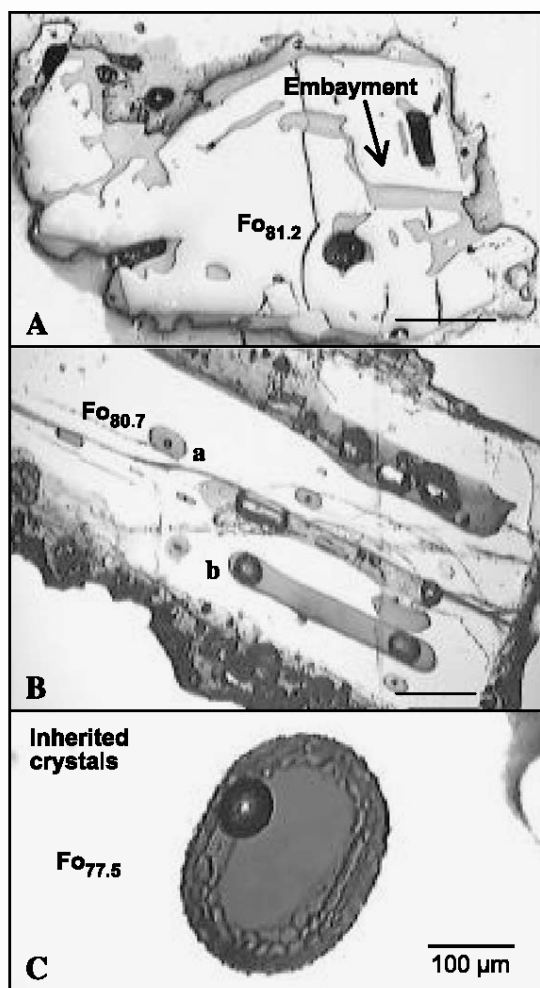


Fig. 2. Photomicrographs of olivines and of their entrapped glasses. (A) Glass embayments formed during crystal growth and still in contact with the groundmass; (B) primitive (a) and tubular (b) melt inclusions in one single microphenocryst (see text and Table 2); (C) isolated primitive melt inclusion in one inherited crystal (xenocryst).

ments (Fig. 2A,B). Efficient quenching and good preservation of the inclusions (and of their volatile content) are supported by (i) their negligible post-entrapment crystallisation, (ii) their FeO content similar to that of the whole rocks, which indicates no iron diffusive loss, (iii) the lack of any magnetite crystal that could track post-trapping water loss or/and hydrogen migration [39], and (iv) the absence of any surrounding crack or dislocations in the host crystals.

Melt inclusions in these microphenocrysts are chemically similar to or even slightly more primitive than the bulk rocks ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.76\text{--}0.65$ , compared to  $0.70\text{--}0.62$ ). Their high  $\text{K}_2\text{O}$  content ( $\sim 2$  wt.%) is a distinctive feature of Etna lavas erupted since 1974 (Fig. 3). They are very rich in volatiles ( $\geq 4$  wt.%) with, on average, 3.4 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.32 wt.% S, 0.16 wt.% Cl and 0.094 wt.% F (Tables 2 and 3). Their  $\text{CO}_2$  content, from 0.11 up to 0.41 wt.%, is the highest ever measured in Etna basalt. Their S/Cl ratio,  $2.0\pm 0.15$ , is very constant (Table 2) and immiscible sulphide globule is never observed. However, dynamic entrapment of variably degassed melt is illustrated by the finding, in one crystal, of a tubular inclusion (Fig. 2B) that is selectively depleted in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and S compared to a nearby primitive inclusion, although its chemistry and halogen content are nearly similar (Tables 2 and 3).

Glass embayments in the same olivines tend to be slightly more evolved ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.56\text{--}0.45$ ,  $\text{K}_2\text{O}=2.1\text{--}3.3$  wt.%), poorer in S and  $\text{H}_2\text{O}$  but richer in Cl and F than the melt inclusions (Fig. 4). Their S/Cl ratio is also more variable ( $0.9\text{--}0.1$ ; Fig. 5). Sulphide globules ( $2.5\text{ }\mu\text{m}$  diameter) occur in few of them but represent only  $2\times 10^{-5}$  of the total glass volume and thereby concentrate less than 1% of total sulphur.

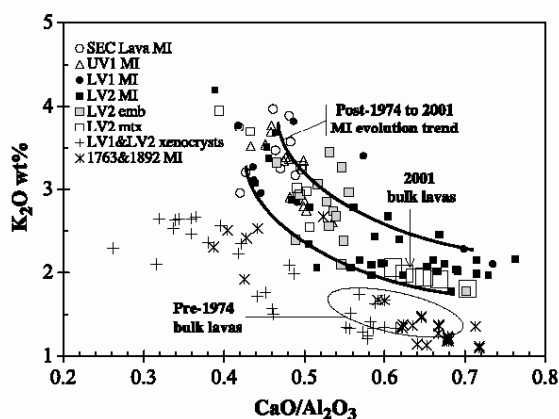


Fig. 3. Variations of  $\text{K}_2\text{O}$  vs.  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in olivine-hosted melt inclusions (MI), glass embayments (Emb) and matrix glasses (mtx) in samples from the 2001 eruptive vents (UV1, LV1, LV2) and from 18 May 2001 SEC lava flow. The post-1974 melt inclusion trend includes data for the 1983–1984 [36], 1989–1990 [6] and 1999 [37] eruptions. Inclusions in olivine xenocrysts plot in the domain typical for pre-1974 Etna lavas [6,11,53] and their melt inclusions (1892 and 1763 eruptions [6,53]).



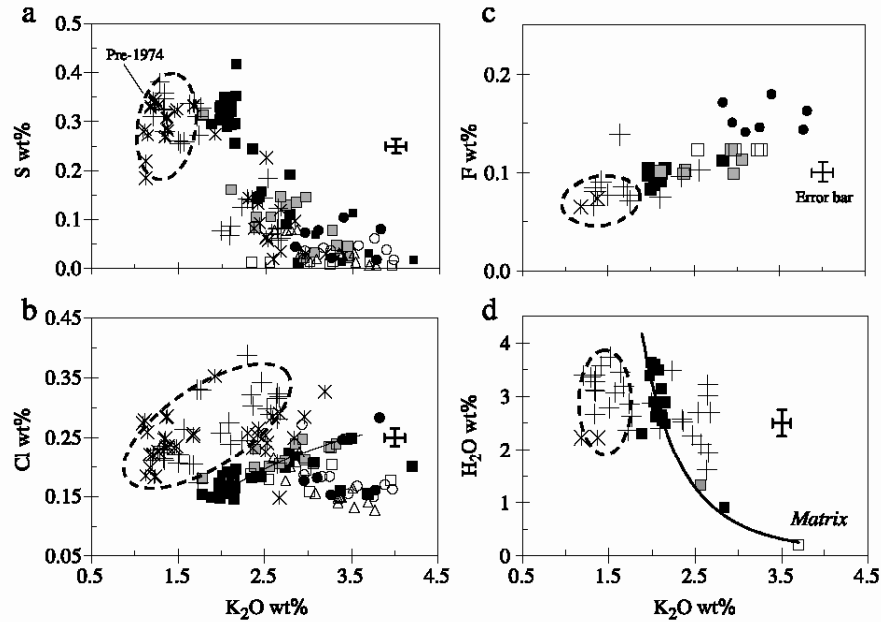


Fig. 4. Concentrations and evolutions of S (a), Cl (b), F (c) and  $H_2O$  (d) vs.  $K_2O$  in melt inclusions, glass embayments and matrix glasses from the 2001 eruption. Inclusions in olivine xenocrysts are richer in Cl and plot in the pre-1974 domain (see text). Symbols as in Fig. 3.

**4.2.1.2. Population II.** It is the most abundant and most representative of the bulk erupted basalt (Fig. 6a). It consists of euhedral olivine phenocrysts (1–2 mm) with common reverse zoning (cores  $Fo_{76-78}$  and rims  $Fo_{78-80}$ ), whose inclusions are decrepited and

surrounded by concentric cracks. It also includes some more evolved crystals ( $Fo_{71-75}$ ) with reverse zoning up to  $Fo_{81}$ . These features demonstrate the interaction between a crystallising magma body and the more primitive melt represented by inclusions in population I. The few preserved inclusions also plot on the evolution trend for post-1974 Etna lavas (Fig. 3). The least evolved ones, in olivines  $Fo_{76-80}$ , still contain high amounts of  $H_2O$  (~2.5 wt.%),  $CO_2$  (~0.1 wt.%) and S (~2900 ppm), and have a S/Cl ratio of 1.6 (Table 3). Those more evolved, in rarer olivines  $Fo_{71-75}$ , are strongly depleted in  $H_2O$  (<0.5 wt.%) and S ( $\leq 0.145$  wt.%) in equilibrium with sulphide globule and Fe–Ti oxides (Table 2). Their S/Cl ratio is very low (0.8 to 0.1; Fig. 5).

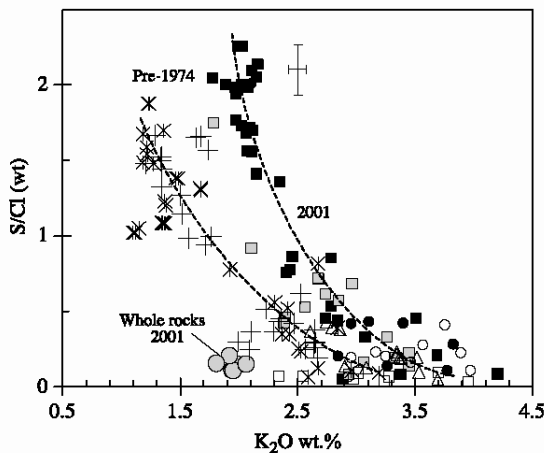


Fig. 5. Evolution of S/Cl ratio vs.  $K_2O$  in melt inclusions, glass embayments and matrix glasses. The data demonstrate an earlier and more extensive degassing of sulphur than chlorine during Etna basalt ascent and crystallisation. Symbols as in Fig. 3.

**4.2.1.3. Population III.** This last population is composed of heterogeneous euhedral olivine phenocrysts (Fig. 6a) which we demonstrate to be xenocrysts (inherited crystals). It comprises homogeneous olivines  $Fo_{77.5 \pm 0.4}$  with well preserved 20–100  $\mu m$  inclusions (Fig. 2C), but also more evolved olivines with strong reverse zoning (cores  $Fo_{63-75}$  and rims  $Fo_{75-82}$ ) and resorption zones which contain decrepited or partially crystallised inclusions. Such

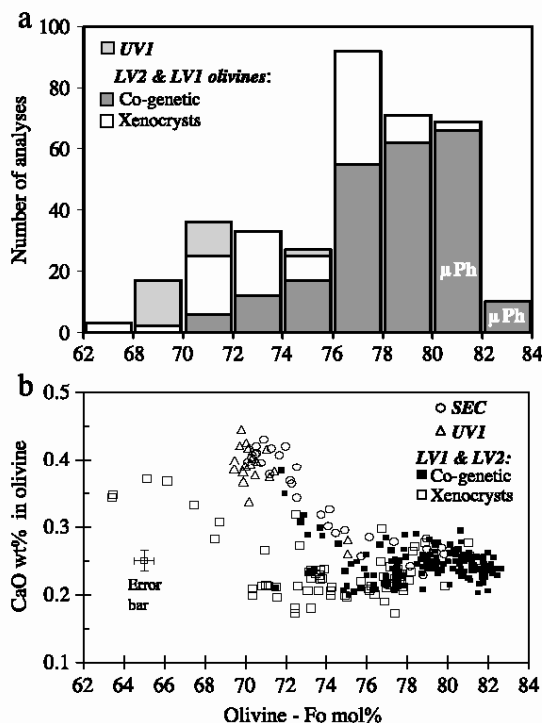


Fig. 6. (a) Compositional distribution of olivine crystals. Co-genetic crystals include both phenocrysts and microphenocrysts ( $\mu\text{Ph}$ ). The latter were preferentially selected for melt inclusions analysis and are statistically enhanced. (b) Plot of CaO vs. Fo content of olivines (see text).

features indicate re-heating and dissolution–crystallisation processes. A plot of CaO vs. forsterite content (Fig. 6b) shows that all these olivines can be distinguished from those in populations (I) and (II) in being much poorer in calcium at same Fo values, which we attribute to differential diffusion of Ca, Fe and Mg during crystal re-heating and resorption. Furthermore, we find that all their melt inclusions plot on a distinct evolution trend, typical of K-poorer pre-1970s lavas (Fig. 3). The least evolved inclusions, in olivines  $\text{Fo}_{77.5}$ , contain much less  $\text{K}_2\text{O}$  (1.4 wt.%), significantly more Cl (0.22 wt.%) and less F (0.082 wt.%) than primitive inclusions in population (I), whereas as much  $\text{H}_2\text{O}$  (3.2 wt.%) and S (0.32 wt.%, Fig. 4). Their  $\text{CO}_2$  content ranges from 0.12 to 0.17 wt.%. These inclusions are thus characterized by distinctly higher  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}$ ,  $\text{Cl}/\text{K}$ ,  $\text{Cl}/\text{F}$  ratios and lower S/Cl ratio ( $1.5 \pm 0.2$ ; Fig. 5), which confirm the inherited origin of their host crystals. Because the

basalt from the 2001 lower vents shows no evidence of mixing with  $\text{K}_2\text{O}$ -poor magma, we conclude that these xenocrysts were mechanically extracted from the volcanic pile during basalt ascent. This observation is coherent with other evidence of inherited materials in the explosive ash emissions from LV2 vent [32].

**Matrix glasses.** The matrix glasses of LV1 and LV2 samples plot on the evolution trend defined by melt inclusions in olivine populations (I) and (II) (Figs. 3 and 4). Their  $\text{K}_2\text{O}$  content is variable (from 2.6 to 3.7 wt.%) but their volatile content is generally low (0.2 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ , <0.015 wt.% S, 0.13–0.21 wt.% Cl and 0.12–0.14 wt.% F). Only some matrix glasses from the 2550 m lapilli and scoriae samples have lower  $\text{K}_2\text{O}$  and still high amount of Cl (Fig. 4b), indicating their more limited evolution and degassing during rapid magma ascent and eruption. Otherwise, the difference in volatile content between the matrix glasses and the most primitive inclusions, corrected for crystal fractionation (computed from  $\text{K}_2\text{O}$ ), demonstrates an extensive bulk loss of water (~94%) and S (~96%) from the magma, while a more limited release of Cl ( $\leq 50\%$ ) and F ( $\leq 10\% \cong$  analytical error). In particular, the marked decrease of the melt S/Cl ratio between the early (primitive inclusions) and late (matrix glasses) degassing stages (Fig. 5) emphasises how sulphur exsolves much earlier than chlorine during Etna basalt ascent and differentiation. A pressure-related degassing model for S, Cl and F will be presented elsewhere.

#### 4.2.2. Scoriae from the 2700 m vent (UVI)

These samples contain Mg-poor olivines ( $\text{Fo}_{69.8-72}$ ) whose inclusions represent the most evolved stage of the 2001 differentiation trend (Fig. 3). Their high oxide totals (>99 wt.%) and low content in S (0.078 wt.%) and Cl (0.148 wt.%) point to entrapment of an extensively degassed melt (Fig. 4). Their low S/Cl ratio (0.4; Fig. 5) is negligibly influenced by the presence of sulphide globule associated with the Fe–Ti oxides, as we verified by analysing four different inclusions within one single crystal. Glass embayments still connected to the groundmass also occur in some crystals. A 180  $\mu\text{m}$  long electron microprobe profile performed from the inner to the outer part of one these embayments reveals a greater volatility of S

than Cl during late-stage open degassing and crystallisation of the melt: while K<sub>2</sub>O increases from 3.4 to 3.7 wt.%, S progressively decreases from 0.028 to 0.01 wt.% and Cl from 0.148 to 0.133 wt.%, resulting in S/Cl drop from 0.2 to 0.08 (Fig. 5).

#### 4.2.3. 18/05/01 SEC lava flow

This lava sample also contains lately crystallised olivine (Fo<sub>70.5–72</sub>) whose melt inclusions are evolved (Figs. 3 and 4) and associated with an immiscible sulphide globule and Fe–Ti oxide. The bulk oxide composition of the inclusions shows that they represent strongly degassed magma (H<sub>2</sub>O < 0.5 wt.%, S/Cl ~ 0.2). However, the presence of some microcrystals with sharp zoning (Fo<sub>80–72</sub>; Fig. 6b) indicates that quite primitive magma was differentiating in SEC volcanic conduit prior to the eruption.

## 5. Discussion

### 5.1. Melt inclusion constraints on the 2001 eruption mechanism

N–S dyke intrusion beneath the south flank of Mount Etna physically triggered the simultaneous extrusion of two distinct lava types during the July–August 2001 eruption [25]. These lavas had a comparable bulk chemistry but strongly differed in their mineralogy and melt inclusion features, which can be attributed to their distinct paths and modes of ascent. The volatile-depleted trachybasalts extruded through the upper vents are very similar to those previously erupted from SEC (e.g. our 18 May 2001 sample) and, therefore, were likely drained out by fracturing of SEC volcanic conduit (that, in fact, has stopped erupting since then). In contrast, the unusual basalt erupted through the lower vents was supplied by the intruding dyke and rose separately from the central volcano conduits [16,25,29–31]. Its violent eruption and its lack of plagioclase phenocryst suggest that this basalt preserved a high water content [40] until close to the surface. The chemistry and volatile content of its olivine melt inclusions provide quantitative constraints upon its depth and conditions of ascent, as discussed below.

We have shown that the erupted basalt originates from a volatile-rich primitive magma, best represented by the inclusions in rare skeletal olivines of the LV2 products. This magma contains 3.4 wt.% H<sub>2</sub>O, 0.32 wt.% S, 0.16 wt.% Cl and 0.094 wt.% F, and has well defined original weight ratios H<sub>2</sub>O/S ~ 10, S/Cl = 2 and Cl/F = 1.7. Its original CO<sub>2</sub> content is more uncertain. Despite their high CO<sub>2</sub> content (from 0.11 to 0.41 wt.%), the melt inclusions have a much lower CO<sub>2</sub>/S wt ratio (0.3–1.2) than time-averaged Etna summit plume emissions (3.5–5 [5,9]), which suggests a deep and extensive exsolution of poorly soluble carbon dioxide. Deep CO<sub>2</sub> exsolution is also substantiated by the occurrence of high-density CO<sub>2</sub> fluid inclusions in ancient Etna alkaline series [41].

We have computed the total pressure ( $P_{\text{CO}_2+P_{\text{H}_2\text{O}}}$ ), the amount and the composition of the gas phase in equilibrium with dissolved H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the inclusions, by using the VOLATILECALC program [42] and by modelling the degassing behaviour of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> under both open or closed system conditions during basalt ascent and crystallisation. With the assumption of magma saturation, total fluid pressures reflect the depths of melt inclusion entrapment under the local lithostatic gradient. We use here a maximum rock density of 2800 kg m<sup>-3</sup> that takes into account that Etnaean magmas rise through a huge high-density plutonic body extending vertically from 0 to 18 km beneath the volcano (e.g. [43,44]). On the other side, because pressure calculations from VOLATILECALC (and other softwares) suffer from the lack of experimental data for CO<sub>2</sub> solubility in water-rich Etna-type basalts, our pressure estimates may be somewhat in excess for the values >300 MPa. The results, depicted in Fig. 7, define two distinct evolution paths.

(a) The primitive inclusions in skeletal olivines were trapped under inferred total fluid pressures ranging from ~500 to 250 MPa. It indicates polybaric melt entrapment during basalt ascent. Leaving apart the CO<sub>2</sub>-richest inclusion, whose equilibrium pressure corresponds to the upper limit of VOLATILECALC (500 MPa), the range from 400 to 250 MPa for the other inclusions imply that the primitive basalt rose from at least ~14.5 to 9 km depths below LV2, or ~12 to 6.5 km below sea level. Such depths respectively coincide with two main geological discontinuities in Etna's crustal basement [46], at which magma

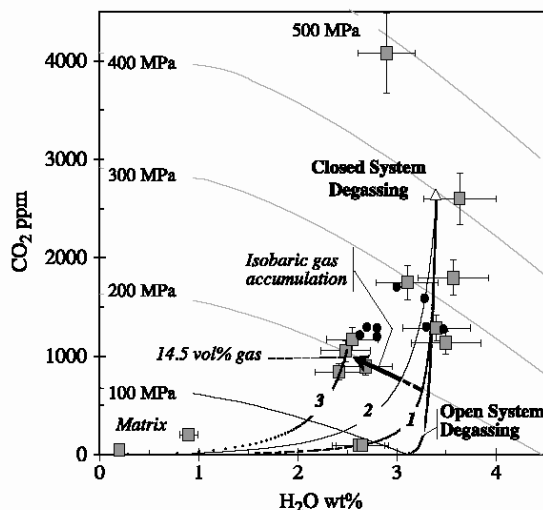


Fig. 7.  $\text{CO}_2$  vs.  $\text{H}_2\text{O}$  contents in melt inclusions trapped in both co-genetic (grey squares) and inherited (filled circles) olivines from LV1–LV2 samples. Isobars and degassing trends were calculated using VOLATILECALC [42] and for a temperature of  $1130^\circ\text{C}$ , constrained by equilibrium between olivine  $\text{Fo}_{82.5}$  and Etna basaltic melt containing 3.4 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$  (MELTS [54]). 500 to 300 MPa isobars were computed for 47 wt.%  $\text{SiO}_2$  in the primitive basalt, while 200 and 100 MPa isobars are for 47.5 and 48 wt.%  $\text{SiO}_2$ , respectively, in order to account for basalt differentiation upon ascent. Closed-system degassing curves are computed for 0 (curve 1) and 1.3 wt.% (curve 2) of initial gas phase coexisting with the melt at 400 MPa (see text). Curve 3 represents closed-system degassing of the magma body containing 2.4 wt.% of gas at 200 MPa. Matrix: matrix glass.

ponding was inferred to occur [43,45]: (i) between the deep crystalline crust and the overlying Hyblean carbonate platform and (ii) between these carbonates and the upper flyschoid units underlying the volcano. A persistent level of magma ponding and crystallisation at around 6 km depth b.s.l. is also supported by the comparable entrapment pressure ( $\sim 250$  MPa) derived for the 2001 samples and the pre-1970s melt inclusions trapped in  $\text{Fo}_{77.5}$  olivine xenocrysts (Fig. 7).

Basalt ascent and decompression in the above depth interval results in a much sharper decrease of  $\text{CO}_2$  than  $\text{H}_2\text{O}$ . This can be accounted for by either open or/and closed system degassing with no initial vapour phase (curve 1, Fig. 7). In both processes, the melt becomes extensively depleted in  $\text{CO}_2$  but keeps a high water content ( $\geq 2.5$  wt.%) until relatively low pressure. This is illustrated by the tubular inclusion described in Fig. 2B and Section 4.2.1.1, whose

estimated entrapment pressure is only 85 MPa (Fig. 7). Open system degassing however requires early bubble-melt separation, that would be hampered or even prevented during fast (skeletal olivines) or/and likely turbulent ascent of buoyant water-rich Etna basalt (whose computed viscosity at  $1130^\circ\text{C}$  and with 3.4 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$  is only 1.3 Pa s [47]). Moreover, a gas phase may already coexist with the melt at 400 MPa. Given the maximum original  $\text{CO}_2$  content of  $\sim 1.5$  wt.% estimated in Etna primary magma [9] and the measured dissolved amounts of 0.26 wt.%  $\text{CO}_2$  and 3.4 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$  at 400 MPa, this gas phase could contain 1.06 wt.%  $\text{CO}_2$  and 0.24 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$  at equilibrium [VOLATILECALC], implying  $\sim 70\%$  of total carbon dioxide already exsolved. The closed-system degassing curve (2) corresponding to these conditions (Fig. 7) actually fits our data points when taking account of error bars.

(b) The second evolution path is defined by the few measurable melt inclusions trapped in more heterogeneous ( $\text{Fo}_{76-80}$ ) euhedral olivine phenocrysts of population II which, as stated above, represent a slightly more evolved, crystallising magma body that supplied most of the erupted basalt. These inclusions still contain  $\sim 0.1$  wt.%  $\text{CO}_2$  but are poorer in  $\text{H}_2\text{O}$  than those in population I. They cluster at an average trapping pressure of about 200 MPa (Fig. 7), suggesting pre-eruptive storage of the magma body at  $\sim 7.5$  km depth below LV2 or  $\sim 5$  km b.s.l. This coincides with the lower limit of the seismogenic volume that was activated by pre-eruptive dyke propagation [29]. The shift in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  in these inclusions compared to population I is best explained by isobaric ( $\sim 200$  MPa)  $\text{CO}_2$  enrichment of the magma body, promoting its partial dehydration (black arrow in Fig. 7). Assuming  $\text{CO}_2$  supply from the primitive basalt uprising along curve (2), we compute that the magma body contained 2.4 wt.% of a  $\text{CO}_2$ -dominated (62 mol%) gas phase prior to erupting [VOLATILECALC]. At 200 MPa and  $1130^\circ\text{C}$ , this gas phase would have occupied 14.5% of its volume and, therefore, was able to generate overpressure, hydraulic fracturing of the wall rocks (dyking), and then violent extrusion of the magma. The  $\sim 2.5$  wt.% of  $\text{H}_2\text{O}$  still dissolved in the melt were more than sufficient to inhibit plagioclase crystallisation [40]. The lack of plagioclase phenocryst in the extruded basalt supports its prevalently

closed system degassing during fast ascent, as modelled by curve 3 in Fig. 7.

Hence, we propose that the 2001 flank eruption was the consequence of gradual pressure build up in the shallow plumbing system of Mt. Etna, due to a deep ( $\geq 12$  km b.s.l.) influx and accumulation of gas-rich primitive basalt at moderate depth (6–5 km b.s.l.) beneath the volcano. In this depth interval pressure changes in magma-filled drains control most of the local stress field variations [48]. Several lines of evidence support the idea that the magma influx may have begun several months in advance of the eruption. These include: (i) a gradual increase of the seismic strain release since a 8–10 km deep seismic swarm on 5 November 2000 [49], (ii) two shallower (~4–8 km) earthquake swarms on January 9–12 and then April 20–24, 2001 which respectively anticipated the renewal of effusive (January 21) and then explosive (May 9) activity at Southeast crater [49], and (iii) a gradual increase of the bulk volcanic  $\text{SO}_2$  plume output until the eruption [50]. Moreover, the sharp zoning up to  $\text{Fo}_{80}$  of some olivine crystals in our May 18 sample implies a presence of the new magma in and/or beneath SEC volcanic conduit several weeks before the eruption. All these precursory phenomena are consistent with progressive shallowing of the volatile-rich magma. Our melt inclusion data demonstrate that most of the erupted basalt derived from a body of this magma that was confined and crystallising at ~5 km depth b.s.l. in the basement (population II olivines). Intrusion and dyking of this body was likely triggered by the continuing influx of the gas-rich primitive magma, only few of which was directly extruded during the most powerful eruptive stages at LV2 vent.

### 5.2. The 2001 basalt and geochemical changes in post-1974 Etna lavas

The January–March 1974 peripheral eruption of Mt. Etna was an important benchmark in the recent volcano history. It produced a primitive, plagioclase-poor basalt that was noticeably richer in potassium [23] and had higher  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios [19] than any previous historical lava. This basalt clearly rose through a drain separated from the central feeding system, possibly from very great depth [23]. However, since about the same time

(1971) lavas erupted from the central volcano conduits also became gradually richer in alkalis (K, Rb, Cs) [11,17,18],  $^{226}\text{Ra}$  [19,20] and radiogenic Sr [14,20–22]. As already mentioned, such selective changes have been interpreted as due to either growing crustal contamination of the magmas by alkali-rich fluids [11,17,24] or hydrothermal minerals [20] from the upper sedimentary basement, or the increasing input of a new K-rich basic magma [19], possibly affected by shallow crustal contaminations upon ascent [20]. Our present results provide new insight into this debate.

We first emphasise that the 2001 basalt closely resembles the 1974 basalt. Both are primitive basalts with a low Th content (~7 ppm) and unusual paragenesis which, as shown above, requires closed system ascent of a water-rich magma that bypasses the central conduit system. Furthermore, their similar and high K/Na, K/Th, Rb/Th and Rb/Nb ratios (Table 1) make them amongst the alkali-richest lavas ever erupted by Mount Etna in historical times. Therefore, both basalts represent a same, new alkali-rich primitive magma that was extruded for the first time in 1974. A plot of K/Th and Rb/Th ratios vs. Th (Fig. 8), in which both ratios are negligibly influenced by crystal fractionation, shows that a gradual mixing between this new magma and the more evolved ( $\text{Th} \geq 9$  ppm) alkali-poorer trachybasalts belonging to pre- and early 1970s lava (1971) series well accounts for the geochemical evolution of Etnean lavas over the last three decades. The imprint of the new magma in erupted lavas has grown through time, despite reverse temporal excursions due to its interaction with resident batches of different age and degree of differentiation. Such a variability can be related to the complexity of Etna's shallow plumbing system, which consists of a network of magma-filled dykes and sills rather than a true magma reservoir (e.g. [15,48]). Prior to the 2001 eruption, only small amounts of the new magma were directly extruded during a few recent paroxysmal summit events (labelled in Fig. 8), whose products actually have K/Th, Rb/Th, Rb/Nb, B/Nb [14,22], K/Na [22,24,37] and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [14,20,22] ratios comparable to those of the 1974 basalt. The trend in Fig. 8 shows that the new magma has progressively replaced the former resident trachybasalts and now prevails in the plumbing system.



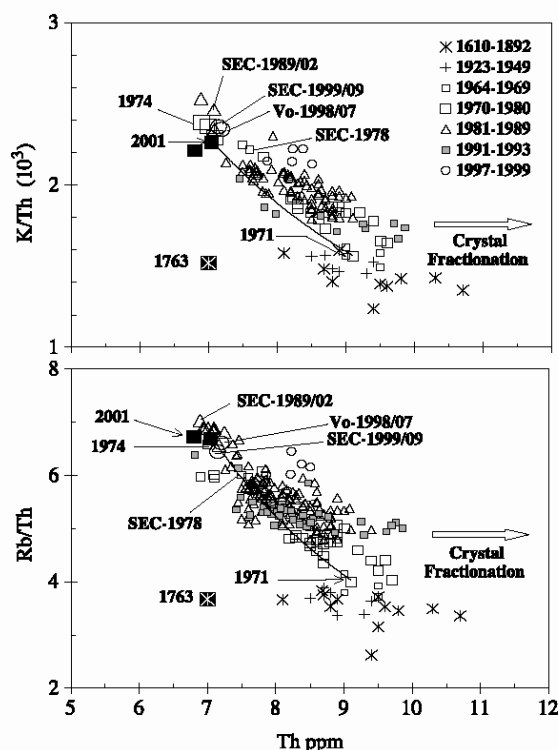


Fig. 8. Variations of K/Th (a) and Rb/Th (b) ratios vs. Th in Etna lavas erupted before and after 1974 (Table 1 and data from [11,18,22,24,37,51]). The curve describes a mixing trend between (i) the 1974-like alkali-rich new primitive end-member erupted in 2001 (and, occasionally, during a few labelled paroxysmal summit events) and (ii) the pre-1970s K-poorer trachybasalts previously filling the plumbing system (whose 1763 basalt is a primitive example). Data points on the right hand-side of the curve depict the combined influences of crystal fractionation and mixing with (or between) more evolved magma batches in the feeding conduits.

The above demonstration, grounded on data for 30 years of Etna's activity, complements and updates the mixing model initially proposed by Condomines et al. [19] on basis of radioactive disequilibria. In particular, it provides a simple framework to explain previous observations such as the coexistence of both K-poor and K-rich melt inclusions in some recent (1990) erupted products [7], and the common occurrence of Sr isotope disequilibria between clinopyroxene phenocrysts and bulk lavas [14,20,22].

In addition, we demonstrate below a negligible or minor bearing of shallow crustal contaminations upon the new magma composition and the recent evolution

of Etna lavas. We first outline that the most primitive erupted lavas, with shorter 'residence time', are the richest in alkalis and that the primitive melts showing this feature are already entrapped in olivines at great depth ( $\geq 12$  km) beneath the volcano (Fig. 7). Our results also demonstrate that the new K-rich magma differs from pre-1974 basalts in having noticeably higher S/Cl (2.0 cf. 1.5) and lower Cl/F (1.7 cf. 2.8) and Cl/K (0.10 cf. 0.18) weight ratios (Figs. 3 and 4) and that these volatile contrasts as well pre-exist in inclusions trapped under high pressures ( $\geq 400$  MPa). These alkali and volatile signatures of the new magma were thus acquired at deeper levels than the base ( $\sim 6$  km b.s.l.) of the upper flyschoid units [46] of the volcano basement, which were advocated as the main potential source of crustal contamination [17,24]. Contamination from the deeper carbonate series is indeed excluded by their low alkali content [17,24]. Finally, the steadiness of sulphur and the opposite change of K (increase) and Cl (decrease) in the new magma, compared to pre-1974 basalts, are incompatible with the hypothesis [20] of its contamination by either Cl- or S-rich hydrothermal phases or evaporites in the sedimentary basement. In summary, the influence of shallow crustal contaminations can only be of second order, being restricted to discrete events [14].

The geochemical singularities of the new magma must reflect a deeper ( $>12$  km b.s.l.) process. Magma contamination through fluid exchanges with the underlying crystalline crust is one possibility, given the high alkali and  $^{87}\text{Sr}$  content of continental crust and the strong affinity of alkalis for aqueous fluids (e.g. [14,51]). However, this idea was rejected on the basis of the boron content and  $\delta^{11}\text{B}$  values of recent Etnean lavas [14]. Also, helium isotopic ratios in present-day Etna lavas [13] and gases [5] show no relevant increase in radiogenic, crustal-derived  $^4\text{He}$  with respect to older products [13]. Finally, the constant K/Na, Rb/Nb and B/Nb ratios of alkali-rich lavas representative of the new magma are hardly compatible with random magma contamination by crustal-derived aqueous fluids, given the strongly contrasted behaviour of K, Rb and B compared to Nb during magma–water interactions (e.g. [14,51]). Such a chemical constancy rather suggests a supply by a large and homogeneous volume of the new magma.

We are then left with the alternative of a recent event in the magma source itself. Geochemical changes in Etna lavas over the whole volcano history were attributed to increasing contamination of the magma source by aqueous fluids [14] or an arc-type component [12] derived from the nearby Ionian slab subduction. In fact, the high Cl concentrations and low S/Cl ratios of Etna basalts, compared to basalts elsewhere, typically track a subduction-related *fluid* contribution (Fig. 9), which is also consistent with the high oxidation state of these magmas [8]. Enhanced arc-type contribution might thus be responsible of the higher alkali content of the new feeding magma. However, the opposite change of Cl and alkalis in this magma, which we consider to be a primary feature considering its significantly higher S/Cl and lower Cl/K–Cl/F ratios, would imply the involvement of a different component. A simple way to reconcile these observations may be that, in this period, partial melting tapped a portion of the mantle that contains a *fluid* component somewhat richer in alkalis (~30%), radiogenic Sr and possibly F, but relatively depleted in chlorine. Further testing of this interpretation could be permitted by more systematic investigations of the volatile content of both historical (pre-1974) and prehistorical primitive Etna

basalts. In particular, simultaneous analysis of their H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> content should allow to check whether the high water content of the new feeding magma reflects or not a more hydrous source component.

## 6. Conclusions

Our results for olivine melt inclusions in explosive products from the 2001 flank eruption of Mt. Etna include the first complete data set for dissolved H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl and F in primitive Etna basalt. Combined with the composition of the host olivine crystals, of the whole rocks and the matrix glasses, these data allow us to propose that:

- (1) The 2001 eruption resulted from several months of gradual pressure build-up in the shallow plumbing system of Etna, due to the injection of a gas-rich basaltic magma that rose from minimal depths of ~12 km below sea level. The eruption itself was triggered by closed-system dyke ascent of a slightly evolved body of this magma that was confined and crystallising at about 5 km depth b.s.l. in the basement. Prior to erupting, this magma body was invaded and enriched in gas by the uprising basaltic magma, few of which was directly extruded during the most powerful stages of the eruption.
- (2) The 2001 basaltic magma is very rich in K<sub>2</sub>O (2.0 wt.%) and water (3.4 wt.%) and has higher S/Cl but lower Cl/K and Cl/F ratios than all pre-1970s historical basalts. We argue that it represents the first voluminous extrusion of a new alkali- and volatile-rich magma feeding Mt. Etna, few amounts of which had been directly erupted first in 1974 and, occasionally, during a few recent paroxysmal summit events. Over the last three decades this new magma has progressively mixed with and replaced the former trachybasalts filling the plumbing system, leading to the progressive geochemical evolution of Etna lavas observed in this period.
- (3) The geochemical singularities of the new feeding magma cannot result from shallow crustal

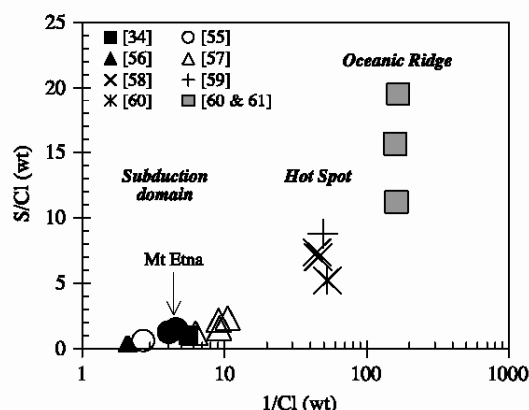


Fig. 9. Average S/Cl ratio vs. 1/Cl in olivine melt inclusions of 2001 and pre-1974 Etna basalts compared to primitive basalts and submarine glasses from other tectonic settings: arc volcanoes (Stromboli [34]; Vulcano [55]; Vesuvius [56], Italy; Galunggung, Indonesia [57]), hot spots (Piton de la Fournaise, Reunion island [58]; Laki, Iceland [59]; Hawaii [60]) and oceanic ridge (MAR [60]; EPR [61]; Famous zone [Métrich unpub. data]).

contaminations. Instead, they suggest the recent involvement of a component enriched in alkalis and depleted in chlorine during magma genesis beneath Etna.

## Acknowledgements

We thank E. Mignot for her contribution to some analytical work, M. Fialin and the nuclear microprobe team (Lab. Pierre Sue) for their assistance. We acknowledge fruitful discussions with our LPS colleagues M. Treuil and J.L. Joron and with INGV colleagues in Catania, especially S. Bonaccorso, D. Patané, M. Pompilio, S. Calvari, G. Lanzafame and M. Neri. Thorough reviewing by M. Condomines, B. Marty, M. van Bergen and one anonymous referee greatly contributed to improve our manuscript.

## References

- [1] F. Barberi, L. Civetta, P. Gasparini, F. Innocenti, R. Scandone, L. Villari, Evolution of a section of the Africa–Europe plate boundary: paleomagnetic and volcanological evidence from Sicily, *Earth Planet. Sci. Lett.* 22 (1974) 123–132.
- [2] Z. Gvirtzamn, A. Nur, The formation of Mount Etna as a consequence of the slab rollback, *Nature* 401 (1999) 782–785.
- [3] P. Allard, J. Carbonnelle, D. Dajlevic, J.C. Le Bronec, P. Morel, J.M. Maurenas, M.C. Robe, R. Faivre-Pierret, J.C. Sabroux, P. Zettwoog, Eruptive and diffuse emissions of carbon dioxide from Etna volcano, *Nature* 351 (1991) 387–391.
- [4] P. Allard, Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997) 2219–2222.
- [5] P. Allard, P. Jean-Baptiste, W. D'Alessandro, F. Parelo, B. Parisi, C. Flehoc, Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy, *Earth Planet. Sci. Lett.* 148 (1997) 501–516.
- [6] N. Métrich, R. Clocchiatti, Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkali basaltic magmas of Etna, *Bull. Volcanol.* 51 (1989) 185–198.
- [7] N. Métrich, R. Clocchiatti, M. Mosbah, M. Chaussidon, The 1989–1990 activity of Etna. Magma mingling and ascent of H<sub>2</sub>O–Cl–S-rich basaltic magma. Evidence from melt inclusions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 59 (1993) 131–144.
- [8] N. Métrich, R. Clocchiatti, Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4151–4160.
- [9] P. Allard, MVRRS CEE Research Contract, ENV4-CT96-288, Mitigation of Volcanic Risks by Remote Sensing, Final Report (1999), 55 pp.
- [10] T.M. Gerlach, K.A. McGee, T. Elias, A.J. Sutton, M.P. Doukas, Carbon dioxide emission rate of Kilauea Volcano: implications for primary magma and the summit reservoir, *J. Geophys. Res.* 107 (2002) DOI:10.1029/2001JB000407.
- [11] J.L. Joron, M. Treuil, Etude géochimique et pétrogenèse des laves de l'Etna, Sicile, Italie, *Bull. Volcanol.* 47 (1984) 1125–1144.
- [12] P. Schiano, R. Clocchiatti, L. Ottolini, T. Busù, Transition of Mount Etna lavas from a mantle–plume to an island-arc magmatic source, *Nature* 412 (2001) 900–904.
- [13] B. Marty, T. Trull, P. Lussiez, I. Basile, J.C. Tanguy, He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism, *Earth Planet. Sci. Lett.* 126 (1994) 23–29.
- [14] S. Tonarini, P. Armienti, M. D'Orazio, F. Innocenti, Subduction-like fluids in the genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements, *Earth Planet. Sci. Lett.* 192 (2001) 471–483.
- [15] D.K. Chester, A.M. Duncan, J.E. Guest, C.R.J. Kilburn, Mount Etna: The Anatomy of a Volcano, Chapman & Hall, London, 1985, pp. 1–404.
- [16] B. Bencke, M. Neri, The July–August 2001 eruption of Mt Etna (Sicily), *Bull. Volcanol.* 65 (2003) 461–476.
- [17] R. Clocchiatti, J.L. Joron, M. Treuil, The role of selective alkali contamination in the evolution of recent historic lavas of Mt. Etna, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 34 (1988) 241–249.
- [18] J.C. Tanguy, M. Condomines, G. Kieffer, Evolution of the Mount Etna magma: constraints on the present feeding system and eruptive mechanism, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 75 (1997) 221–250.
- [19] M. Condomines, R. Bouchez, J.L. Ma, J.C. Tanguy, J. Amossé, M. Piboule, Short-lived radioactive disequilibria and magma dynamics in Etna volcano, *Nature* 325 (1987) 607–609.
- [20] M. Condomines, J.C. Tanguy, V. Michaud, Magma dynamics at Mt Etna: Constraints from U–Th–Ra–Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 132 (1995) 25–41.
- [21] P. Armienti, F. Innocenti, R. Petrini, M. Pompilio, L. Villari, Petrology and Sr–Nd isotope geochemistry of recent lavas from Mt Etna: bearing on the volcano feeding system, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 39 (1989) 315–327.
- [22] S. Tonarini, P. Armienti, M. D'Orazio, F. Innocenti, M. Pompilio, R. Petrini, Geochemical and isotopic monitoring of Mt Etna 1989–1993 eruptive activity: bearing on the shallow feeding system, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 64 (1995) 95–115.
- [23] J.C. Tanguy, G. Kieffer, The 1974 eruption of Mount Etna, *Bull. Volcanol.* 40/4 (1976) 239–253.
- [24] V. Michaud, L'enrichissement sélectif en K, Rb et Cs des laves récentes de l'Etna: rôle des fluides du système phréatique dans l'interaction magma-encaissant sédimentaire et implications sur les dynamismes éruptifs. PhD thesis, Univ. Orsay, France (1991) 1–554.
- [25] INGV, Multidisciplinary approach yields insight into Mt Etna eruption, *Eos* 82 (2001) 653–654.



- [26] R. Clocchiatti, J.C. Tanguy, Amphibole megacrysts from the 2001 flank eruption, *Bull. Glob. Volcanism Netw.* 26 (10) (2001) 2–4.
- [27] G. Salerno, T. Caltabiano, N. Bruno, V. Longo, Anomalous SO<sub>2</sub> emissions from Mt Etna between 2001 and 2002–2003 eruption, *Geophys. Res. Abstr.* 5 (2003) A11953.
- [28] V. Acocella, M. Neri, What makes flanks eruptions? The 2001 Etna eruption and its possible triggering mechanisms, *Bull. Volcanol.* 65 (2003) 517–529.
- [29] D. Patanè, C. Chiarabba, O. Cocina, P. De Gori, M. Moretti, E. Boschi, Tomographic images and 3D earthquake locations of the seismic swarm preceding the 2001 Mt. Etna eruption: Evidence for a dyke intrusion, *Geophys. Res. Lett.* 29/10 (2002) DOI:10.1029/2001GL014391.
- [30] A. Bonaccorso, M. Aloisi, M. Mattia, Dike emplacement forerunning the Etna July 2001 eruption modeled through continuous tilt and GPS data, *Geophys. Res. Lett.* 29/13 (2002) DOI:10.1029/2001GL014397.
- [31] G. Lanzafame, M. Neri, V. Acocella, A. Billi, R. Funicello, G. Giordano, Structural features of the July–August 2001 Mount Etna eruption: evidence for complex magma supply system, *J. Geol. Soc. (Lond.)* 160 (2003) 531–544.
- [32] J. Taddeucci, M. Pompilio, P. Scarlato, Monitoring the explosive activity of the July–August 2001 eruption of Mt Etna (Italy) by ash characterization, *Geophys. Res. Lett.* 29/8 (2002) DOI:10.1029/2001GL014372.
- [33] S. Calvari, M. Coltelli, M. Neri, M. Pompilio, V. Scribano, The 1991–1993 Etna eruption: chronology and lava flow field evolution, *Acta Vulcanol.* 4 (1994) 1–14.
- [34] N. Métrich, A. Bertagnini, P. Landi, M. Rosi, Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy), *J. Petrol.* 42 (2001) 1471–1490.
- [35] J.E. Dixon, V. Pan, Determination of the molar absorptivity of dissolved carbonate in basaltic glass, *Am. Mineral.* 80 (1995) 1339–1342.
- [36] J.C. Tanguy, R. Clocchiatti, The Etna lavas, 1977–1983: petrology and mineralogy, *Bull. Volcanol.* 47 (1984) 879–894.
- [37] S. La Delfa, G. Patanè, R. Clocchiatti, J.L. Joron, J.C. Tanguy, The February 1999 fissure eruption of Mt Etna: inferred mechanism from seismological and geochemical data, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 105 (2001) 121–139.
- [38] M. Pompilio, M. Rutherford, Conditions and magma dynamics of recent amphibolebearing Etna basalt, *AGU Fall meeting EOS Trans.* 83 (2002) V61–V1354.
- [39] A.V. Sobolev, L.V. Danyushevsky, Petrology and Geochemistry of boninites from the North termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas, *J. Petrol.* 35 (1994) 1183–1211.
- [40] N. Métrich, M.J. Rutherford, Low pressure crystallization paths of H<sub>2</sub>O-saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: implications for open-system degassing volcanoes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 1195–1205.
- [41] M.L. Frezzotti, B. De Vivo, R. Clocchiatti, Melt–mineral–fluid interactions in ultramafic nodules from alkaline lavas of Mount Etna (Sicily, Italy): melt and fluid inclusions evidence, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 47 (1991) 209–219.
- [42] S. Newman, J.B. Lowenstern, VOLATILECALC: a silicate melt–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic Excel, *Comput. Geosci.* 2/8 (2002) 597–604.
- [43] A. Hira, A. Nercissian, M. Sapin, F. Ferrucci, G. Wittlinger, Seismic heterogeneity of Mt Etna: structure and activity, *Geophys. J. Int.* 105 (1991) 139–153.
- [44] C. Chiarabba, A. Amato, E. Boschi, F. Barberi, Recent seismicity and tomographic modeling of the Mount Etna plumbing, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 10923–10938.
- [45] M. Murru, C. Montuori, M. Wyss, E. Privitera, The locations of magma chambers at Mt. Etna, Italy, mapped by b-values, *Geophys. Res. Lett.* 26 (16) (1999) 2553–2556.
- [46] F. Lentini, The geology of Mt Etna basement, *Mem. Soc. Geol. Ital.* 23 (1982) 7–25.
- [47] D. Giordano, D.B. Dingwell, Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinianstyle basaltic eruptions, *Bull. Volcanol.* 65 (2003) 8–14.
- [48] D. Patanè, P. De Gori, C. Chiarabba, A. Bonaccorso, Magma ascent and the pressurization of Mount Etna's volcanic system, *Sci. Express* (2003) DOI:10.1126/Science.1080653.
- [49] D. Patanè, et al., Seismological constraints for the dike emplacement of July–August 2001 lateral eruption at Mt. Etna volcano, Italy, *Ann. Geophys.* 46/4 (2003) 599–608.
- [50] P. Allard, N. Bruno, M. Burton, T. Caltabiano, E. Longo, A. Aiuppa, C. Federico, S. Bellomo, Evolution of Magma Degassing During the July–August 2001 Eruption of Mount Etna Tracked by COSPEC-FTIR Remote Sensing and Filter Pack Sampling, *GNV Ass., Roma*, 8–11 October, .
- [51] M. Treuil, J.L. Joron, Etudes géochimiques des éléments en traces dans les laves émises au cours de l'éruption 1991–1993 de l'Etna. Mise en évidence des contributions de la source, de la fusion partielle et des modalités de transfert des magmas, *Acta Vulcanol.* 4 (1994) 29–44.
- [52] D. Andronico, S. Branca, S. Calvari, G. Garfi, L. Lodato, Mapping the 2001 flank eruption at Mount Etna, *Proc. GNV annual meeting, Rome*, 2001, pp. 239–240 (9–11 October).
- [53] R. Clocchiatti, N. Métrich, Témoignages de la contamination dans les produits des éruptions explosives des Mts. Silvestri (1892) et Mts. Rossi (1669), *Mt. Etna, Bull. Volcanol.* 47/2 (1984) 909–928.
- [54] M.S. Ghiorso, R.O. Sack, Chemical transfer in Magmatic Processes IV, *Contrib. Mineral. Petrol.* 119 (1995) 197–212.
- [55] R. Clocchiatti, A. Gioncada, M. Mosbah, A. Sbrana, Possible deep origin of sulfur output at Vulcano (Southern Italy) in the light of melt inclusions studies, *Acta Vulcanol.* 5 (1994) 49–53.
- [56] P. Marianelli, N. Métrich, A. Sbrana, Shallow and deep reservoirs involved in magma supply of the 1944 eruption of Vesuvius, *Bull. Volcanol.* 61 (1999) 48–63.
- [57] J.C.M. de Hoog, P.R.D. Mason, M.J. Van Bergen, Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung volcano, Indonesia, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2002) 129–146.
- [58] H. Bureau, N. Métrich, M. Semet, T. Staudacher, Fluid–magma decoupling in a hot spot volcano, *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999) 3501–3504.

- [59] T. Thordarson, S. Self, N. Oskarsson, T. Hulsebosch, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783–1784 AD (Skaftar Fires) eruption in Iceland, *Bull. Volcanol.* 58 (1996) 205–225.
- [60] M.O. Garcia, N.W.K. Liu, D.W. Muenow, Volatiles in submarine volcanic rocks from Mariana island arc and through, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43 (1979) 305–312.
- [61] C.D. Byers, M.O. Garcia, D.W. Muenow, Volatiles in basaltic glasses from the East Pacific rise at 21°N: implications for MORB sources and submarine lava flow morphology, *Earth Planet. Sci. Lett.* 79 (1986) 9–20.



## III-2. L'éruption latérale d'octobre 2002-janvier 2003

L'étude extensive des produits de 2002, et surtout des inclusions vitreuses des olivines, nous a permis, en complément de celle de 2001, de constituer une base de données très complète sur les teneurs en éléments volatils des magmas actuels de l'Etna et de modéliser finement les dynamismes de remontée et de dégazage des magmas ainsi que les mécanismes de l'éruption latérale de 2002-2003. Ces résultats sont présentés dans un article, « **Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy)** » accepté dans la revue *Journal of Geophysical Research – Solid Earth*.

### III-2-1. Description de l'activité éruptive

Après plusieurs mois de répit suite à l'éruption de juillet-août 2001, de nouvelles secousses sismiques associées à des déformations de l'édifice furent à nouveau observées en février 2002, mettant en évidence une réalimentation du système superficiel de l'Etna [Gambino et al., 2004]. L'activité sommitale reprit en mars 2002 et dura jusqu'au 22 septembre, date à laquelle un fort séisme advint au niveau de la faille de Pernicana bordant le flanc nord de l'Etna [Neri et al., 2004]. Ce n'est que dans la nuit du 26-27 octobre 2002, soit 18 mois après la fin de l'éruption de 2001, qu'une nouvelle éruption latérale débuta à la fois sur les flancs nord et sud du volcan. Contrairement à 2001, l'éruption ne fut annoncée que par seulement quelques heures de sismicité prémonitoire [Patanè et al., 2003]. La carte de distribution des produits de l'éruption de 2002-2003 est représentée dans l'article (JGR- Fig.1).

**Au flanc Nord :** une fracture éruptive s'établit aux alentours des 3000 m le 27 octobre puis se propage le long du Rift NE durant les 2 jours suivants. Cette propagation est associée à des déplacements de plusieurs dizaines de cm le long de la faille Pernicana. Elle donne lieu à une violente activité sur tout le flanc nord, avec l'extrusion de  $10 \times 10^6 \text{ m}^3$  de lave qui ensevelissent les infrastructures touristiques [Behncke et al., 2003]. Néanmoins, l'activité au flanc Nord fut de courte durée et le 5 novembre, soit 9 jours après le début de l'éruption, tout était terminé.

**Au flanc Sud :** une fracture éruptive N-S s'ouvre entre 2850 et 2600 m d'altitude le 27 octobre, peu avant celle au Nord, produisant d'importantes fontaines de lave qui évoluent rapidement en une haute colonne de cendres (~2 km de haut). L'activité résultant de l'ouverture de cette fracture est sans commune mesure avec celle au flanc Nord. Elle est beaucoup plus longue (94 jours) et produit  $20\text{-}30 \times 10^6 \text{ m}^3$  de lave et  $60 \times 10^6 \text{ m}^3$  de tephres, ce qui confère à cette éruption latérale au flanc Sud un fort indice d'explosivité (~0,6).

Trois phases d'activité ont pu être distinguées sur la base d'observations de terrain, associées aux variations du tremor et aux taux d'émissions de  $\text{SO}_2$  enregistrés durant cette période (JGR-Fig.2). Une description détaillée des phases I (26 octobre – 12 novembre), II (12 novembre – 9 décembre) et III (10 décembre 2002 – 28 janvier 2003) est donnée dans l'article en page 110 de ce manuscrit.

### **III-2-2. Composition chimique et minéralogie des laves : éruption du magma parent des laves post-1974**

A l'instar de 2001, les produits émis aux flancs Nord et Sud en 2002 diffèrent significativement de par leur composition (JGR- Table 1 ; Figures III-5 et III-6) et leur minéralogie.

Ainsi, les laves mises en place sur le versant nord en 2002 sont des trachybasaltes à plagioclase évolués ( $\text{MgO} < 5,3 \%$ ,  $\text{Th} > 8,5$  ; Figures III-5 et III-6). Les basaltes-trachybasaltes à olivine et pyroxène (<10%) émis sur flanc sud en 2002 sont semblables à ceux de juillet-août 2001 (Figures III-5 et III-6), cette similarité s'étendant aussi à d'autres produits émis lors de fontaines de lave récentes, par exemple, juin-juillet 2001 (Figure III-6). En accord avec nos précédentes interprétations (voir paragraphe III-1-5) et celles de Clocchiatti et al. [2004], ces produits sont donc bien représentatifs du magma riche en alcalins extrudé pour la première fois en 1974. Ce magma a progressivement envahi le système d'alimentation de l'Etna, se mélangeant et se substituant aux anciens magmas plus pauvres en  $\text{K}_2\text{O}$  qui y stagnaient et cristallisaient. Ce magma domine actuellement dans le système d'alimentation de l'Etna.

Un fait nouveau en 2002 concerne l'extrusion sur le flanc sud d'un magma plus primitif de composition typiquement basaltique ( $\text{MgO} > 7\%$ ,  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0,75$ ,  $\text{Th} \leq 6 \text{ ppm}$  ; Figures III-5 et III-6). Ce magma a été extrudé lors de deux « pulses » éruptifs : le 1<sup>er</sup> pendant les premiers jours

de l'éruption (début de la Phase I) est représenté par notre échantillon du 29 octobre 2002 ; le 2<sup>ème</sup>, beaucoup plus discret, est indiqué par notre échantillon du 21 novembre 2002 (Phase II).

Nous démontrons ainsi que de petites quantités de ce magma encore plus primitif (en fait, le plus primitif depuis 140 ans) ont été émises durant l'éruption de 2002, essentiellement durant les premiers jours. Ce liquide primitif pourrait représenter le magma parent des magmas riches en alcalins qui alimentent l'activité de l'Etna depuis 1974.

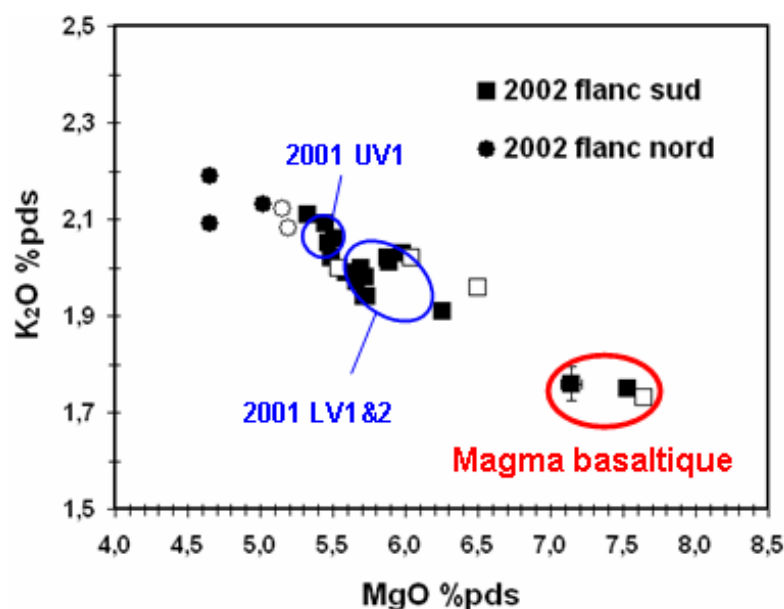
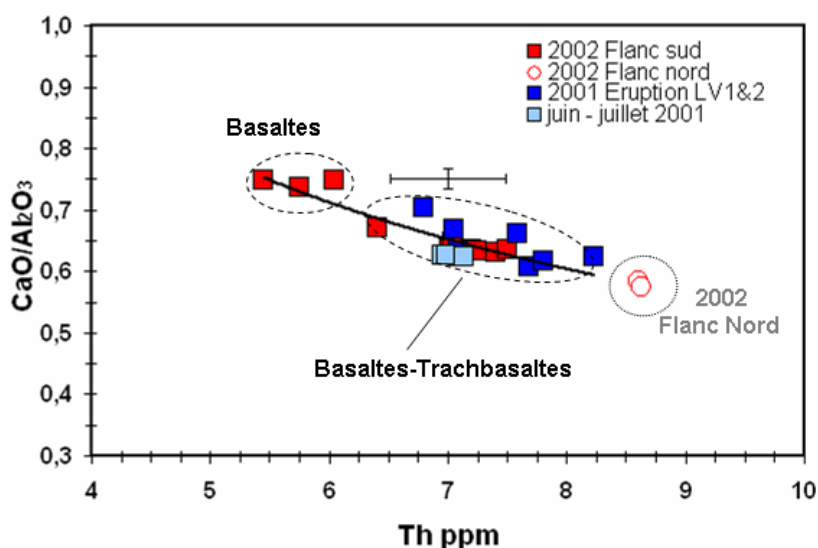


Figure III-5. Evolution de  $K_2O$  en fonction de  $MgO$  dans les laves et pyroclastes émis lors de l'éruption de 2002. Les données de Clocchiatti et al. [2004] concernant cette même éruption sont également reportées ici en symboles ouverts.

Figure III-6. Variations du rapport  $CaO/Al_2O_3$  en fonction du Th dans les roches totales de l'éruption de 2002 [cette étude; Clocchiatti et al., 2004]. Les roches totales de l'éruption de 2001 à 2100 (LV1) et 2500 (LV2) mètres [cette étude; Clocchiatti et al., 2004] ainsi que celles de plusieurs événements de fontaines de lave en juin-juillet 2001 sont reportées pour comparaison.



### III-2-3. Composition des olivines, des inclusions vitreuses et des verres matriciels

Lors de notre étude, nous ne nous sommes intéressés qu'aux produits émis au flanc sud, lors d'épisodes de fontaines de laves et plus particulièrement aux deux « pulses » magmatiques identifiés grâce à notre études des roches totales. Nous avons ainsi étudié les échantillons de lapilli et de scories du 27, 28 et 29 octobre (1<sup>er</sup> pulse), 11 novembre, 21 novembre (2<sup>ème</sup> pulse) et 9 décembre.

Les olivines séparées dans ces différents échantillons sont majoritairement des microphénocristaux de forme euhédrale. Ces cristaux sont faiblement zonés et riches en MgO (Fo<sub>82,5</sub> à Fo<sub>79,0</sub>). Quelques cristaux plus évolués et inversement zonés (de Fo<sub>74</sub> à Fo<sub>79</sub>) ont néanmoins été observés dans quelques produits de la Phase I et II. On note également l'absence d'olivines héritées (xénocristaux) de la pile volcanique, contrairement à 2001.

Une étude détaillée a été menée sur les inclusions vitreuses et des golfes piégés dans les olivines les plus magnésiennes (Fo<sub>82,5-79</sub>). La morphologie des inclusions typiques de ces olivines est représentée dans la Figure JGR-Fig.5. Nous avons suivi la même démarche que pour les échantillons de 2001, analysé systématiquement H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl et F et calculé les pressions totales de fluides (P<sub>CO2</sub>+P<sub>H2O</sub>) en utilisant V<sub>OLATILE</sub>CALC [Newman and Lowenstern, 2002]. Les résultats sont présentés dans le Tableau JGR-Table 2, ainsi que dans le Tableau III-2 qui reprend les teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl et F des inclusions vitreuses et des golfes dans lesquels ces éléments ont pu être mesurés ensemble dans la même inclusion. Nous avons aussi apporté une attention particulière au volume relatif de la bulle et du verre qui forme les inclusions vitreuses. Globalement une étude optique a permis d'évaluer que le rapport du volume entre la bulle et le verre est de l'ordre de 4 et 8 %. Cependant certaines inclusions montrent de très grosses bulles (ex. JGR-Fig.5c) qui ne permettent pas d'exclure une diffusion de CO<sub>2</sub> dans la bulle après piégeage. Ce point est détaillé dans l'article à JGR, car important pour l'interprétation des pressions calculées.

Tableau III-2. Teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl et F (% poids) des inclusions vitreuses et des golfes de 2002 dans lesquels ces éléments volatils ont pu être mesurés systématiquement.

Echantillon <sup>a</sup>		Fo <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	S	Cl	F	S/Cl	Cl/F	P (MPa) <sup>c</sup>
27-29 oct. 02	7-5c	81,7	1,96	0,236	2,7	0,312	0,163	0,099	1,91	1,65	330
	5-41a	81,5	1,94	0,186	3,2	0,295	0,160	0,082	1,85	1,95	310
	7-6	82,1	1,99	0,125	2,9	0,313	0,160	0,099	1,96	1,61	235
	8-3b	81,3	2,06	0,124	2,8	0,322	0,144	0,080	2,23	1,81	230
	8-15a	82,0	1,98	0,078	3,3	0,294	0,153	0,088	1,92	1,75	205
	8-4	80,7	1,89	0,063	3,1	0,287	0,144	0,076	1,99	1,89	175
	5-26b	78,5	2,82	0,029	1,2	0,182	0,200	0,129	0,91	1,55	55
	5-26a	78,5	3,07	0,029	1,1	0,133	0,219	0,147	0,61	1,49	50
	7-1a	81,1	2,65	0,027	0,8	0,144	0,207	0,143	0,69	1,45	50
	8-3a	81,3	2,41	nd	0,7	0,159	0,182	0,110	0,68	1,65	nd
11 nov. 02	15-1a	81,1	1,99	0,110	2,6	0,319	0,159	0,098	2,01	1,63	195
	15-1e	81,1	2,04	0,117	2,2	0,325	0,168	0,111	1,94	1,51	185
	15-6a	80,9	1,96	0,097	2,7	0,338	0,167	0,079	2,02	2,13	185
21 nov. 02	24-1	80,6	2,08	0,176	2,7	0,347	0,174	0,089	2,00	1,95	275
	24-7b	81,6	1,98	0,114	2,7	0,318	0,165	0,081	1,93	2,04	210
	24-28b	81,3	1,86	0,134	2,4	0,308	0,135	nd	2,27	nd	210
	24-41	81,1	2,07	0,112	2,4	0,324	0,157	0,081	2,07	1,93	190
	24-28a	81,3	2,01	0,106	2,3	0,315	0,160	0,092	1,97	1,74	175
	24-3a	79,1	1,86	nd	2,0	0,291	0,171	0,098	1,70	1,74	nd
	24-15	79,5	2,81	0,020	1,1	0,162	0,175	0,137	0,93	1,28	45
09 dec. 02	35-30a	81,7	1,72	0,314	3,2	0,289	0,154	0,074	1,87	2,08	425
	35-30b	81,7	1,77	0,147	3,1	0,294	0,160	0,077	1,83	2,07	265
	35-16	80,0	2,00	0,114	2,8	0,314	0,162	0,082	1,93	1,99	215
	35-10	81,3	2,19	0,103	2,8	0,330	0,159	0,092	2,08	1,74	205
	35-6	80,0	1,86	0,113	2,4	0,299	0,161	0,096	1,86	1,67	195
	35-9	81,7	2,03	0,086	2,2	0,308	0,155	0,089	1,98	1,75	150
	35-1	81,5	1,99	0,052	2,7	0,314	0,162	0,096	1,94	1,68	140
	35-31a	74,8	2,95	0,015	0,3	0,048	0,213	0,131	0,23	1,63	25
	35-31b	74,8	2,72	nd	0,7	0,099	0,188	0,115	0,53	1,63	nd
	35-12a	82,3	3,09	0,014	0,6	0,114	0,200	0,134	0,57	1,50	25

<sup>a</sup> lorsque plus d'une inclusion ou golfe a été analysée dans un cristal, les lettres suivant le numéro permettent de distinguer les inclusions ou les golfes les uns des autres ; <sup>b</sup> teneur en forstérite de l'olivine (Fo=[100×Mg/(Fe+Mg)] ;

<sup>c</sup> Les pressions totales de piégeage ont été calculées à partir des données en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et du programme V<sub>OLATILE</sub>C<sub>ALC</sub> [Newman and Lowernstern, 2002] ; nd : non déterminé.



Les résultats que nous avons obtenus démontre tout d'abord l'arrivée d'un magma primitif, basaltique ( $\text{MgO} > 7\%$  ;  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0,73\%$  ;  $\text{K}_2\text{O} \sim 1,75\%$ ) émis dans les premiers jours de l'éruption (29 octobre). Ce magma représente le terme primitif de la série de roches totales (basaltes-trachybasaltes) et d'inclusions vitreuses des olivines de l'éruption de 2002, voire de celle de 2001 (JGR-Fig.4). Nous remarquons que toutes les inclusions vitreuses de cet échantillons de basalte du 29 octobre sont riches en eau (3,4-3,6 % ; JGR-Fig.7a), en soufre (0,27-0,33 % ; JGR-Fig. 6a), en chlore (0,13-0,17 % ; JGR-Fig.6b), et en fluor (0,07 à 0,10 % ; Figure III-7a). L'évolution du dioxyde de carbone, du fait de sa forte dépendance à la pression, ne montre aucune corrélation avec les autres éléments (JGR- Fig.7c), alors que S, Cl et F sont corrélés positivement avec  $\text{K}_2\text{O}$ . Nous déterminons précisément les différents rapports S/Cl (2 ; JGR- Fig.6c), Cl/ $\text{K}_2\text{O}$  (0,083), Cl/F (1,8 ; Figure III-7b), et F/ $\text{K}_2\text{O}$  (0,043) caractéristiques du magma basaltique le plus primitif connu actuellement à l'Etna.

Les golfes piégés dans les mêmes olivines sont sensiblement plus évolués ( $\text{K}_2\text{O} = 2,5\text{-}3,4\%$  ; JGR-Fig.4), appauvris en soufre (0,19-0,04 % ; JGR-Fig.6a), en eau ( $< 1,3\%$  ; JGR-Fig.7b) mais enrichis en chlore (0,18-0,26 % ; JGR-Fig.6b) et fluor (0,14 % ; Figure III-7a).

Nos résultats mettent également en évidence que l'essentiel de l'éruption de 2002 a été alimentée par un magma un peu plus évolué (basalte-trachybasalte), représenté par les inclusions des olivines des produits émis majoritairement lors de la seconde phase éruptive. Ces inclusions appartiennent à la série définie précédemment ( $\text{K}_2\text{O}$  de 1,8 à 2,2 %, JGR-Fig.4). Elles sont riches en S (0,28-0,34 % ; JGR-Fig.6a), Cl (0,14-0,18 % ; JGR-Fig.6b), et F (0,07-0,10 % ; Figure III-7a), ces 3 éléments étant corrélés à  $\text{K}_2\text{O}$  (JGR-Figs.6a, 6b, et Figure III-7a). Cependant, ces inclusions sont globalement appauvries en éléments volatils (3-3,5 %), et plus particulièrement en eau (3,0-2,2 % ; (JGR-Fig.7b) pour des teneurs en  $\text{CO}_2$  variables (JGR-Fig.7c). Les golfes piégés dans les mêmes olivines ont des compositions semblables à ceux décrits précédemment.

Enfin, l'analyse des verres matriciels nous permet d'évaluer les taux de dégazage des différents éléments volatils au moment de la mise en place des produits en 2002. Seuls les verres matriciels associés aux deux pulses de magma primitif ont été étudiés. Ils sont très évolués (3,1-3,8 % de  $\text{K}_2\text{O}$  ; JGR-Fig. 4) et démontrent un appauvrissement notable du magma en éléments volatils lors de l'éruption, avec des pertes en eau et soufre  $\geq 95\%$  (JGR-Figs.6a, 6b), similaires à

celles observées en 2001. Cependant, le chlore montre une plus grande variabilité, bien illustrée dans les produits de 2002 ( $Cl = 0,27-0,17 \%$  ; JGR-Figs.6a, 6b), mettant en évidence un dégazage maximum du chlore de l'ordre de 35%. Ceci est en parfait accord les estimations faites sur la base des teneurs en Cl des roches totales ( $Cl/K_2O = 0,054 \pm 0,02$ ). Enfin, n'ayant pas été en mesure d'obtenir les teneurs en fluor des verres matriciels en 2002, nous estimons un dégazage maximum du fluor de 15% sur la base des analyses des roches totales ( $F/K_2O = 0,036 \pm 0,02$  ; Figure III-7a).

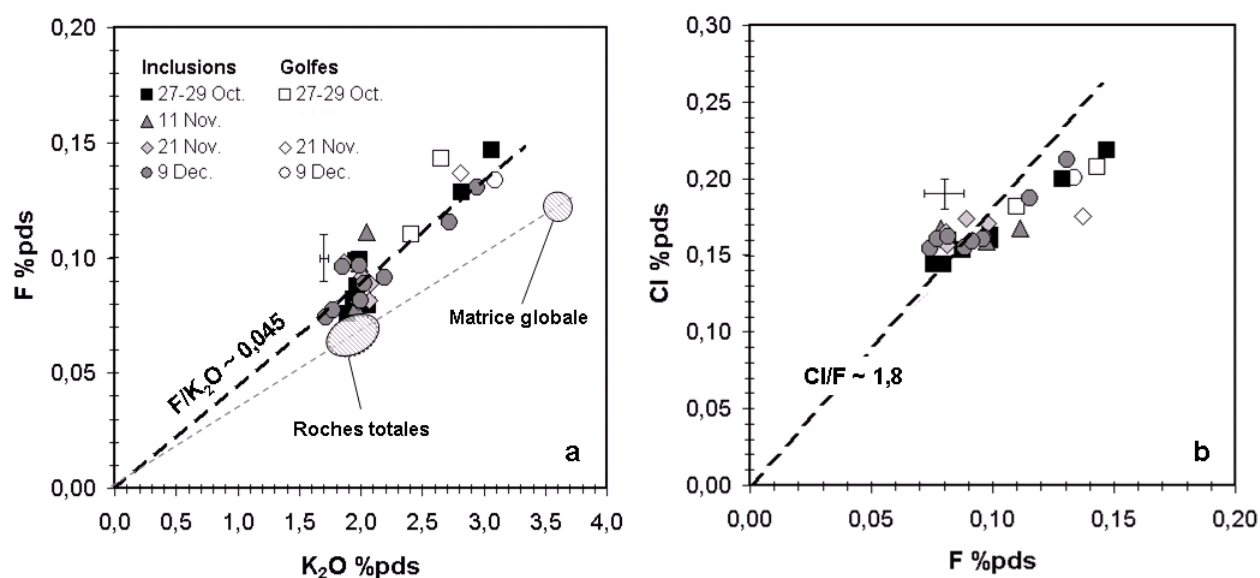


Figure III-7. (a) Variation de la teneur en fluor et en  $K_2O$  des inclusions et des golfes de 2002. Aucun dégazage significatif du fluor n'est observé (rapport  $F/K_2O$  constant). Néanmoins, un dégazage maximum du fluor de 15% peut être évalué sur la base des roches totales corrigées de la cristallisation (matrice globale); (b) Evolution des teneurs en Cl et en F dans les produits de 2002. Les inclusions les plus primitives définissent un rapport  $Cl/F$  constant. La diminution du rapport  $Cl/F$  dans les produits plus évolués est liée au début du dégazage du chlore.

### III-2-4. Conditions de remontée et de dégazage du magma basaltique en 2002-2003

Nous avons pu reconstruire les conditions de remontée, de dégazage et d'éruption du magma basaltique en 2002 à partir de l'étude des inclusions vitreuses piégées dans les cristaux d'olivine. Ce modèle est basé sur l'interprétation de la Figure JGR-Fig. 9 montrant l'évolution de  $\text{CO}_2$  en fonction de  $\text{H}_2\text{O}$  (page 133 de ce manuscrit). Le grand nombre de mesures réalisées nous permet de donner des contraintes plus fortes sur le modèle proposé sur la base des données de 2001 (voir paragraphe III-1-4). Nos résultats montrent ainsi que :

- les fontaines de lave de l'éruption de 2002, comme en 2001 ont été provoquées par l'ascension rapide, en système fermé, du magma basaltique riche en constituants volatils dissous ( $>4\%$ , dont au minimum  $3,4\%$  d'eau et  $0,3\%$  de  $\text{CO}_2$  ; JGR-Fig.9). Ce magma provient d'une profondeur  $\geq 10$  km sous le niveau de la mer (soit 15 km sous les cratères) et coexiste avec une phase gazeuse riche en  $\text{CO}_2$  ( $1,2\% \text{ CO}_2 + 0,26\% \text{ H}_2\text{O}$  ; JGR-Fig.9).
- la majorité des laves émises au cours des deux éruptions est néanmoins légèrement plus évoluée (basalte-trachybasaltes). Elles proviennent d'un niveau de stockage du magma primitif, en cours d'évolution, à une profondeur de  $5 \pm 1$  km sous le niveau de la mer ( $8 \pm 1$  km sous les cratères ; JGR-Fig.9). Ce niveau de stockage, également détecté sismiquement, correspond à une discontinuité géologique entre les nappes de flysch superficielles et la série carbonatée qui constituent le soubassement du volcan. Nos résultats révèlent que, lors de sa stagnation temporaire, le magma trachybasaltique a été appauvri en eau ( $2,2\text{-}2,7\%$  ; JGR-Fig.9) en se rééquilibrant avec une phase gazeuse d'origine profonde riche en  $\text{CO}_2$ . Cette déshydratation partielle et progressive par un flux de  $\text{CO}_2$  profond permet aussi d'expliquer les teneurs en eau modérées de certaines inclusions piégées à plus haute pression ( $300 \pm 30$  MPa ;  $\sim 9 \pm 1$  km sous le niveau de la mer ; JGR-Fig.9). Il s'agit certainement d'un processus fréquent à l'Etna, et dans les systèmes basaltiques en général.
- la remontée et le dégazage de ce magma stocké à  $5 \pm 1$  km sous le niveau de la mer se fait en système fermé en présence d'une phase gazeuse ( $2$  à  $8\%$  ; JGR-Fig.9). Certaines inclusions piégées plus superficiellement ont néanmoins préservé une teneur en  $\text{CO}_2$  supérieure à celle attendue pour une telle évolution. Le flux de  $\text{CO}_2$  profond pourrait donc affecter également le système superficiel de l'Etna.

### III-2-5. Conditions d'exsolution du soufre, du chlore et du fluor et bilans globaux de dégazage des espèces volatiles en 2002-2003

A partir de nos données, nous avons pu déterminer l'évolution du soufre et du chlore en fonction de la pression et mis en évidence les points suivants :

- le dégazage du soufre à l'Etna devient significatif pour des pressions  $\leq 150$  MPa (soit  $\sim 3$  km sous le niveau de la mer ; JGR-Fig.10a). Cette profondeur ne peut être considérée que comme une limite supérieure du fait du manque de données dans l'intervalle 150-80 MPa ;
- contrairement à certaines interprétations antérieures [e.g. Pennisi and Le Cloarec, 1998; Aiuppa et al., 2002], l'exsolution du soufre (JGR-Fig.10a) commence avant celle du chlore (JGR-Fig.10b). Elle est, de plus, bien plus importante, le rapport S/Cl dans le liquide (JGR-Fig.10c) étant majoritairement contrôlé par le dégazage du soufre, jusqu'à environ 15-20 MPa, pression à laquelle le dégazage du Cl devient très significatif ;
- l'exsolution du fluor est très faible (Figure III-8a). Elle est également plus tardive que celles du soufre (Figure III-8b) et du chlore (Figure III-7b) et se produit pour des pressions  $< 15-20$  MPa (Figure III-8b).

Ces résultats ne représentent qu'une première approche des conditions d'exsolution du soufre, du chlore et du fluor à l'Etna. Le comportement de ces trois espèces volatiles lors du dégazage des basaltes alcalins riches en eau fera l'objet du Chapitre IV du présent manuscrit.

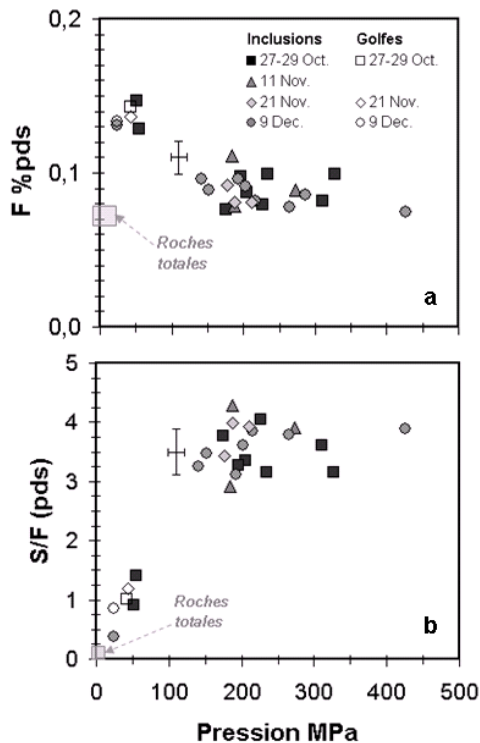


Figure III-8. Evolution des teneurs en fluor (a) et du rapport S/F (b) dans les inclusions et les golfes de 2002 en fonction de la pression.

Nous avons également évalué les flux d'eau ( $3,7 \times 10^9$  kg), de  $\text{CO}_2$  ( $1,7 \times 10^9$  kg), de soufre ( $6,9 \times 10^8$  kg) et de chlore ( $7,4 \times 10^7$  kg) pour l'éruption de 2002-2003, à partir des teneurs en volatils dissous et des volumes de magmas émis (JGR- Table 3).

Les valeurs obtenues pour les flux de soufre sont comparables à celles mesurées par télédétection COSPEC dans les émissions gazeuses, si l'on tient compte de l'erreur sur les mesures. Ceci confirme la prépondérance d'un processus de dégazage magmatique en système fermé, excluant toute accumulation pré-éruptive de dioxyde de soufre à moins de  $\sim 3$  km sous le niveau de la mer.

### III-2-6. Comparaison des mécanismes éruptifs en 2001 et 2002

L'éruption latérale de 2002-2003 peut être considérée comme une seconde phase de l'éruption de 2001. En effet, l'occurrence des deux éruptions à quelques mois d'intervalle, l'extrusion simultanée, à chaque fois, de deux magmas sensiblement différents ainsi que les niveaux comparables de stockage du magma sous le volcan confirment la forte relation génétique entre les deux évènements.

Il existe néanmoins des différences. Elles tiennent principalement au fait que les fractures, sous et dans l'édifice volcanique, étaient déjà ouvertes en 2002 suite au passage du magma en 2001. Ceci permet d'expliquer la différence de durée des crises sismiques pré-éruptives (quelques heures en 2002 contre plusieurs jours en 2001), ainsi que la quasi-absence de xénocristaux hérités de la pile volcanique dans les produits de 2002 (ils étaient en grand nombres dans ceux de 2001). La différence majeure reste cependant l'extrusion en 2002 d'un liquide encore plus primitif que lors de l'éruption latérale précédente. Ce magma semble avoir atteint la surface sans interagir avec le magma stagnant à  $\sim 5$  km sous le niveau de la mer. La géométrie des conduits au début de l'éruption de 2002 pourrait expliquer ce phénomène, bien que nous n'en ayons aucune preuve.

Concernant le mécanisme éruptif en lui-même, l'éruption latérale de 2001 résultait d'une mise en pression graduelle du système superficiel due à la remontée d'un magma primitif profond et à son accumulation à des profondeurs plus modérées (voir paragraphe III-1-4). Un mécanisme similaire peut être invoqué en 2002 au regard de nos données et des observations géophysiques et volcanologiques. Les importantes déformations de flanc observées avant et pendant l'éruption

peuvent également avoir amorcé une décompression du système superficiel. Néanmoins, une simple décompression ne saurait expliquer l'extrusion rapide, en système fermé, d'un magma provenant d'une profondeur  $\geq 10$  km sous le niveau de la mer. En revanche, elle pourrait être à l'origine de la durée plus importante de l'éruption en 2002 comparativement à 2001 où les déformations avaient été moins fortes.

Nos données, en accord avec la géophysique, montrent donc que l'éruption de 2002 résulte sûrement d'un jeu subtil entre :

1. la mise en pression graduelle du système superficiel liée à l'intrusion du magma profond et,
2. la décompression de ce même système superficiel due aux déformations de flanc.

### III-2-7. Conclusion générale sur les éruptions latérales de 2001 et 2002-2003

L'analyse détaillée (éléments majeurs,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , S, Cl, F) des inclusions vitreuses piégées par les olivines des produits explosifs de 2001 et de 2002-2003 nous a permis de déterminer les conditions d'évolution, de dégazage et d'éruption des magmas basaltiques à l'Etna, et plus particulièrement lors d'éruptions latérales.

Nos résultats démontrent que les fontaines de lave de 2001 et 2002 résultent de la remontée d'une profondeur  $\geq 15$  km, en système fermé, d'un magma basaltique riche en constituants volatils dissous ( $>4\%$ , dont  $3,4 \pm 0,2$  % d'eau) et coexistant avec une phase gazeuse exsolvée. Ce magma basaltique riche en alcalins est caractérisé par un rapport S/Cl de  $\sim 2$ , ce qui le distingue des magmas pré-1970. Il s'est mélangé et a progressivement remplacé les magmas, relativement pauvres en  $K_2O$ , qui stagnaient et cristallisaient dans les conduits depuis environ 30 ans. Il domine actuellement dans le système d'alimentation de l'Etna, même si seulement de faibles volumes de ce magma primitif ont été émis lors des deux éruptions.

Ces dernières ont néanmoins produit essentiellement des laves légèrement plus évoluées (basaltes-trachybasaltes), dérivant d'un magma stocké à une profondeur de  $8 \pm 1$  km sous les cratères. Ce niveau de stockage de magma, correspond à la limite entre la série carbonatée et les flyschoides du soubassement du volcan, aussi identifié à partir des données sismiques. Ce magma temporairement résidant se révèle être relativement appauvri en eau (2-2,7%) et rééquilibré avec une phase gazeuse riche en  $CO_2$ , d'origine profonde. Ce même flux de  $CO_2$  semble également

influencer la déshydratation partielle et progressive du magma à plus haute pression et pourrait affecter le système superficiel. Un tel phénomène pourrait être un processus fréquent à l'Etna mais aussi dans les systèmes basaltiques en général.

A partir des données des inclusions vitreuses et des volumes de magmas émis, nous avons pu estimer les flux globaux de soufre et de chlore au cours de l'éruption de 2002-2003. Ceux-ci sont comparables à ceux mesurés par télédétection dans les émissions gazeuses et confirment un processus de dégazage magmatique dominant en système fermé, n'impliquant ni accumulation pré-éruptive, ni d'excès de soufre. Toutes les observations démontrent ainsi une alimentation relativement profonde de l'éruption, alors que l'exsolution significative du soufre dans la phase gazeuse ne se produit qu'à une profondeur  $\sim 6$  km sous les cratères. De telles informations seront le point de départ de la modélisation, présentée au Chapitre IV, sur le comportement du soufre et des halogènes (Cl, F) lors du dégazage des basaltes alcalins riches en eau. Notre modèle permettra ainsi d'apporter des contraintes sur l'interprétation des variations des rapports S/Cl, S/F et Cl/F mesurés dans les émissions gazeuses à l'Etna par FTIR.

L'ensemble de ces informations, associées aux observations de terrain et aux données recueillies par la géophysique, permet de voir une relation génétique entre les éruptions latérales de 2001 et 2002-2003. Ces deux événements résultent principalement de la mise en pression graduelle du système superficiel liée à l'intrusion du magma profond. Néanmoins, en 2002, la décompression de ce même système superficiel due aux déformations de flanc subies par l'édifice pourrait également avoir joué un rôle, expliquant la durée plus importante de l'éruption en 2002 par rapport à celle de 2001.

## Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy)

N. Spilliaert,<sup>1</sup> P. Allard,<sup>1,2</sup> N. Métrich,<sup>1</sup> and A.V. Sobolev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Pierre Süe, CNRS-CEA, Saclay, France

<sup>2</sup>Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), Catania, Italy.

<sup>3</sup>Max-Planck-Institut f. Chemie, Mainz, Germany

### Abstract

Two unusual, highly explosive flank eruptions succeeded on Mount Etna in July-August 2001 and in October 2002 - January 2003, raising the possibility of changing magmatic conditions. Here we decipher the origin and mechanisms of the second eruption from the composition and volatile (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl) content of olivine-hosted melt inclusions in explosive products from its south flank vents. Our results demonstrate that powerful lava fountains and ash columns at the eruption onset were sustained by closed system ascent of a batch of primitive, volatile-rich ( $\geq 4$  wt %) basaltic magma that rose from  $\geq 10$  km depth b.s.l. and suddenly extruded through 2001 fractures maintained opened by eastward flank spreading. This magma - the most primitive for 140 years - probably represents the alkali-rich parental end-member responsible for Etna lavas' evolution since the early 1970s. Few of it was directly extruded at the eruption onset, but its input likely pressurised the shallow plumbing system several weeks before the eruption. This latter was subsequently fed by the extrusion and degassing of larger amounts of the same, but slightly more evolved, magma that were ponding at 6-4 km b.s.l., in agreement with seismic data and with the lack of pre-eruptive SO<sub>2</sub> accumulation above the initial depth of sulphur exsolution ( $\sim 3$  km b.s.l.). We find that, while ponding, this magma was flushed and dehydrated by a CO<sub>2</sub>-rich gas phase of deeper derivation, a process that may commonly affect the plumbing system of Etna and other alkali basaltic volcanoes.

**INDEX TERMS:** 1043 Geochemistry: Fluid and melt inclusion geochemistry; 8410 Volcanology: Geochemical modeling (1009, 3610); 8414 Volcanology: Eruption mechanisms; 8430 Volcanology: Volcanic gases.

**KEYWORDS:** Mt. Etna, melt inclusions, magma geochemistry, degassing, eruptive mechanism.



## 1. Introduction

Volatile components play a key role in the dynamics of ascent and eruption of magmas, in spite of their relatively minor mass fraction. This results from their ability to gradually exsolve from the melt and to form a separate gas phase whose expansion, upon decompression, converts part of the thermal magmatic energy into mechanical energy. Moreover, the differing pressure-dependent solubilities of the volatile species ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl, F, etc.) result in progressive compositional changes of the gas phase in function of the depth and the dynamics of magma degassing. Hence, knowing the pressure-related evolution of dissolved and exsolved volatiles in a magma can provide key information on its path(s) of ascent, degassing and eruption. It is also essential to interpret the compositional changes in gas emissions at the surface which, in complement to other parameters, can help understand and possibly forecast the evolution of a volcanic eruption.

Such information can be retrieved by probing melt droplets that are trapped during crystal growth and preserved as glass inclusions upon cooling [e.g. *Anderson*, 1974; *Roedder* 1984; *Sobolev*, 1996]. These tiny inclusions (a few tens to a few hundreds of  $\mu\text{m}$ ) entrapped in crystals can yield a detailed record of the pre-eruptive evolution of the bulk magma, provided that they are representative enough and well preserved. In basaltic systems, the most favourable conditions are offered by melt inclusions that are trapped in early formed olivine crystals and that are recovered in rapidly quenched products from explosive volcanic activity.

Mount Etna, in Sicily, is one remarkable laboratory volcano where magma degassing processes and the role of volatiles in eruptive mechanisms can be investigated from the study of olivine-hosted melt inclusions. First, Mount Etna is a very active and intensively surveyed volcano that produces both effusive and explosive eruptions of alkali basalts-trachybasalts. These lavas derive from the partial melting of upwelling asthenosphere [*Tonarini et al.*, 2001; *Schiano et al.*, 2001] and rise through deep faults cutting a ca. 20 km thick continental crust [e.g. *Laigle et al.*, 2000]. Their conditions of ascent, degassing and eruption can be reliably tracked by combining crystal melt inclusion studies with data obtained by the multidisciplinary monitoring network developed by INGV (Catania, Italy). Secondly, Mount Etna is one of the strongest emitters of magma-derived volatiles on Earth, releasing huge amounts of gas during its eruptions but also during continuous open-conduit magma degassing across its summit craters [*Allard et*

*al.*, 1991; *Allard*, 1997; *Caltabiano et al.*, 1994, 2004]. As a matter of fact, previous melt inclusion studies have revealed that Etna alkali basaltic magmas are abnormally rich in water, sulphur and halogens compared to alkali basalts elsewhere [*Métrich and Clocchiatti*, 1989; *Clocchiatti et al.*, 1992; *Métrich et al.*, 1993, 2004]. This feature can be related to the very peculiar setting of the volcano, at the collision boundary of African and European continental plates and in the foreground of slab subduction under the Aeolian volcanic arc [*Barberi et al.*, 1974; *Gvirtzamn and Nur*, 1999].

Since the early 1970s, the lava production rate of Etna has increased by a factor of 4 and the erupted lavas have shown an unprecedented gradual increase of their alkali content [e.g. *Clocchiatti et al.*, 1988; *Tanguy et al.*, 1997] and selected (Sr, B) isotopic ratios [e.g. *Condomines et al.*, 1995; *Tonarini et al.*, 2001], while becoming more and more basic. It has recently been verified [*Métrich et al.*, 2004; *Clocchiatti et al.*, 2004] that these compositional changes were due to the input of a new, alkali-richer basaltic-trachybasaltic magma that has gradually mixed with and replaced the alkali-poorer magmas previously filling the volcano plumbing system. In particular, this recent change in Etna magma feeding system was elucidated from a detailed study of olivine melt inclusions in unusually primitive basalt that was extruded during a violent flank eruption in July-August 2001 [*Métrich et al.*, 2004].

Only fourteen months after this 2001 event, Mount Etna suddenly erupted again and delivered a still more explosive and longer flank eruption that lasted from 26 October 2002 to 28 January 2003. Like the 2001 event, this second eruption was unusual in its high explosivity and in the simultaneous extrusion of two distinct magma types on the southern and northern flanks of the volcano, including primitive trachybasalts that contained uncommon amphibole phenocrysts and quartz arenite crustal xenoliths [*Clocchiatti et al.*, 2004; *Andronico et al.*, 2005]. Moreover, it was accompanied by strong seismicity [*Gambino et al.*, 2004] and extensive (meter-sized) ground movements along volcano-tectonic faults on the northern and eastern slopes of Etna, due to eastward flank spreading [*Acocella et al.*, 2003; *Neri et al.*, 2005]. These different aspects have raised an intense debate as regards the possible triggering mechanism of this second flank eruption and its significance for the magma plumbing system. Whether it was triggered by magma overpressuring from depth [*Gambino et al.*, 2004; *Aloisi et al.*, 2004; *Patanè et al.*, 2005] or, rather, by decompression due volcano-tectonic spreading [*Neri et al.*, 2005; *Monaco et al.*,

2005] has contrasted implications for the pre-eruptive conditions of the plumbing system and for the dynamics of magma ascent and eruption.

In order to address this question and to elucidate the conditions of magma ascent, storage and degassing before and during the 2002-2003 flank eruption of Etna, we have carried out detailed investigations of the chemistry and the volatile content of its bulk products and their olivine-hosted melt inclusions. We collected both explosive and effusive products of the eruption on several occasions, since its beginning and during its most energetic phases until mid-December 2002. We report and discuss here the most comprehensive data set yet obtained for melt inclusions on Etna, with the first systematic determination of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl and boron dissolved in same series of inclusions. The results allow us to infer the depth of ascent of the new magma and to model its conditions of degassing and eruption. They also provide further informations on the recent evolution of Mount Etna feeding system and can serve to interpret the composition of gas emissions measured during the eruption [Burton *et al.*, 2004; Andronico *et al.*, 2005]. Finally, they bear broader implications for alkali basaltic volcanism.

## 2. Volcanological framework

The 2001 and 2002-2003 flank eruptions of Etna were preceded by several years of increasing and quite exceptional summit eruptive activity. After a massive flank eruption in 1991-1993 – the largest eruption in the last three centuries – and a period of rest until mid-1995, continuous magma refilling was manifested in progressive dilatation of the volcanic pile and associated seismicity [Bonaccorso and Davis, 2004]. Gradual ascent of fresh magma in the central conduit system resulted in successive stages of violent eruptive activity at the four summit craters in the period 1995-2001 [Corsaro and Pompilio, 2004a]. These included powerful lava fountains in 1995 (Northeast crater) and 1998-2001 (Southeast crater - SEC) [Alparone *et al.*, 2004], a sub-Plinian paroxysmal event on 22 July 1998 (Voragine crater), and the first terminal eruption at Bocca Nuova crater in November-December 1999 [Calvari *et al.*, 2003].

The July-August 2001 flank eruption started in coincidence with the ultimate fountains at SEC, after four days of intense seismicity and fracturing of the south flank of Etna that were generated by vertical dyke intrusion from 3-5 km depth b.s.l. [Patanè *et al.*, 2003; Acocella and Neri, 2003; Behncke *et al.*, 2003]. This brief (23 days) but highly explosive eruption emitted,

through its lower vents, an uncommon plagioclase-poor basalt-trachybasalt, containing abundant sedimentary xenoliths and amphibole megacrysts [*Pompilio and Rutherford.*, 2002; *Clocchiatti et al.*, 2004]. A detailed study of melt inclusions trapped in its olivine crystals has revealed its direct derivation from a new alkali- and volatile-rich basaltic magma that has invaded Mount Etna plumbing system since the early 1970s [*Métrich et al.*, 2004].

After several months of quiescence, seismic swarms and ground deformations registered since February 2002 evidenced a new refilling of the shallow magma plumbing system [*Gambino et al.*, 2004]. Volcanic activity at the summit craters renewed in March 2002 and lasted until 22 September, when a strong earthquake swarm occurred on the Pernicana transcurrent fault that borders the eastern flank of Etna to the north [*Neri et al.*, 2004]. Then, in the night of 26-27 October 2002, an eruption started suddenly on both the upper south and north flanks of the volcano [*INGV Web Site Reports, Catania, Italy, Oct. 2002*] after only a few hours of intense precursory seismicity [*Patanè et al.*, 2003]. A 1 km-long N-S eruptive fracture first opened between 2850 and 2600 m a.s.l. on the south flank, producing 100-300 m high fire fountaining that rapidly evolved into a 2 km high ash column. Soon after, another eruptive fracture opened on the northeast flank (3010-2920 m a.s.l.) which, after a very brief phase of fountaining, propagated downslope (between 2500 and 1890 m a.s.l.) along the NE Rift during the next 2 days (Fig. 1). This fracture propagation was accompanied by several tens of centimetres of E-W thrust movement along the Pernicana fault and gave rise to violent spattering, cone building and the extrusion of about  $10 \times 10^6 \text{ m}^3$  of lava flows that buried the northern tourist settlements on Etna [*Behncke et al.*, 2003]. However, this north flank eruptive activity rapidly ended on 5 November, whereas on the south flank the eruption continued for 94 days, until 28 January 2003 [*Andronico et al.*, 2005]. Three distinct phases can be distinguished in its sequence on basis of field observations and variations of seismic tremor and  $\text{SO}_2$  emission rate (Fig. 2 a-c):

*Phase I (26 October – 12 November)*: this initial phase of the eruption was very powerful and marked by the sharpest increase in seismic tremor amplitude (Fig. 2b). The first two days were characterised by an alternation of fire fountaining and phreatomagmatic explosions from three vents. These rapidly gave rise to 5-6 km high (a.s.l.) dense ash columns which generated heavy ashfalls over Catania city and surrounding areas, strongly disturbing public life and air traffic. Between 28 and 31 October, fire fountaining became continuous and very intense (up to 600 m height), while a small amount ( $\sim 10^6 \text{ m}^3$ ) of lava flows was outpoured. In the same time,

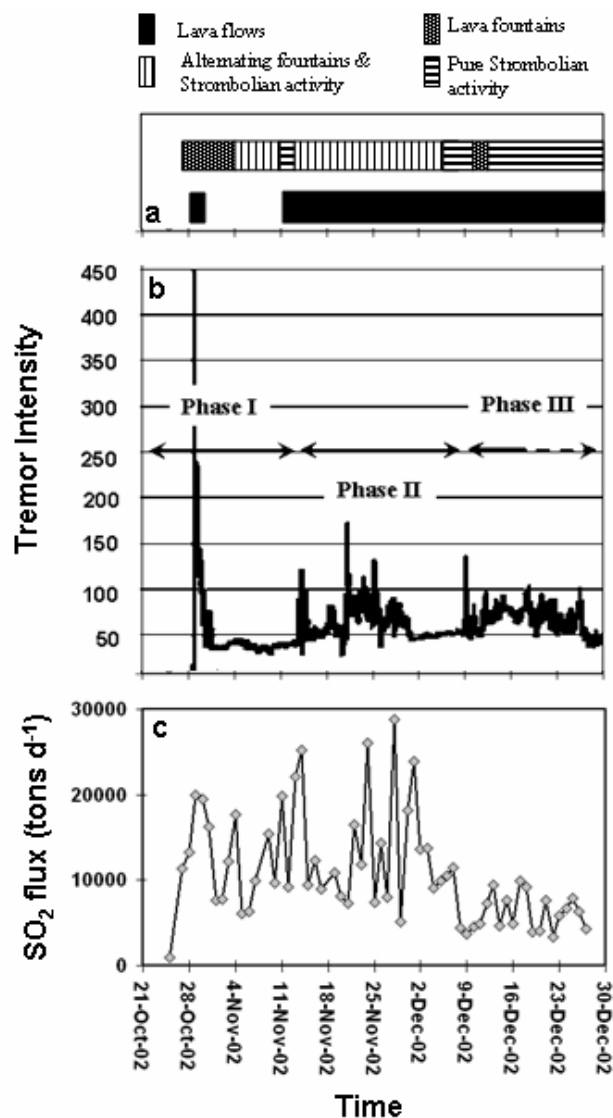
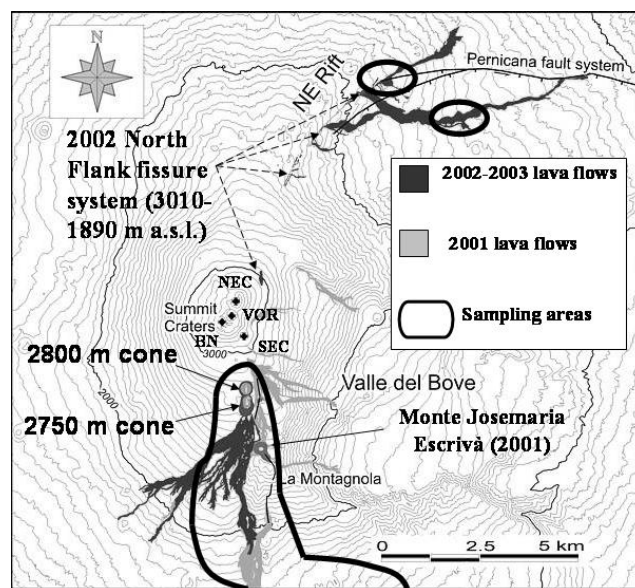
voluminous amounts of sulphur dioxide (up to  $2 \times 10^7$  kg d<sup>-1</sup>) were released (Fig. 2c, [Andronico *et al.*, 2005]). Then, between 1 and 11 November, the eruptive activity concentrated at a new cone forming at 2750 m elevation. There was no more lava effusion, but a sustained explosive activity producing voluminous ash emissions due to intense magma fragmentation. This activity and the SO<sub>2</sub> output showed a smooth decrease until 12 November when, by 1200 GMT, the ash plume emissions suddenly disappeared and were replaced by transparent gas emissions accompanying 24 hours of purely Strombolian activity.

*Phase II (12 November – 9 December):* on 13 November, both explosive ash emissions and lava flows resumed at the 2750 m cone (Fig. 2a), while increasing SO<sub>2</sub> emission indicated a new magma upsurge in the feeding dyke. After a week of fluctuations from fire fountaining to Strombolian explosions, the intensity of explosive manifestations and the rate of lava flow extrusion displayed an increasing trend, associated with enhanced seismic tremor (Fig. 2b), that peaked between 24 and 30 November. At that time, the bulk SO<sub>2</sub> flux reached the highest value ever measured on Etna ( $3 \times 10^7$  kg d<sup>-1</sup>; Fig. 2c) and the explosive activity extended upward to a new cinder cone that rapidly built up at 2800 m a.s.l.. This new cone became the principal source of ash-rich explosive activity and abundant lava flows (4 km maximum length) until 8-9 December, when a return to purely Strombolian activity was accompanied by a marked drop in the SO<sub>2</sub> output.

*Phase III (10 December 2002 – 28 January 2003):* On 10 December, the eruptive activity migrated back to the 2750 m cone where fire fountaining and lava outpouring, associated with enhanced seismic tremor, temporarily renewed. However, from 10 December onward, the eruption showed a gradual though irregular decline in intensity, with both flattening effusive and explosive activities that generated lower and discontinuous ash columns. It finally ended on 28 January 2003, after one month of slowing mild Strombolian activity and lava effusion from the 2750 m cone.

The total amount of lava and tephra erupted from the south flank vents was estimated to be  $20\text{--}30 \times 10^6$  m<sup>3</sup> and  $40\text{--}50 \times 10^6$  m<sup>3</sup>, respectively [Andronico *et al.*, 2005]. If one adds the volume of pyroclasts forming the (~150 m high) 2750 and 2800 m cones, then the total amount of erupted tephra might approach  $60 \times 10^6$  m<sup>3</sup>. As a whole, this results in an unusually high explosivity index of ~0.6 for that eruption.

**Figure 1.** Location of 2750 m and 2800 m eruptive cones and map of lava flows from both July-August 2001 and 2002-2003 eruption of Mount Etna. Modified from [Neri *et al.*, 2004].



**Figure 2.** Eruptive phases recognised on basis of (a) field observations of explosive activity (upper bar) and lava flows (lower bar), (b) variations of the seismic tremor and (c)  $\text{SO}_2$  emission rate [INGV website; Andronico *et al.*, 2005].



### 3. Sampling and analytical procedures

#### 3.1. Sample description

In addition to lava flow samples from the north vents, we repeatedly collected the products erupted by effusive and explosive activities at the south vents until 16 December 2002 (Fig. 1). Our sample set includes bulk rocks from lava flows, scoriae blocks, and deposits of scoriae and cm-sized lapilli produced by lava fountains and Strombolian activity at the 2750 and 2800 m cones. These latter materials were especially suitable for melt inclusion studies owing to their rapid cooling upon eruption. In particular, we focussed attention on a series of scoriae and lapilli produced during the most energetic first and second phases of the eruption: 27-29 October and 11 November (Phase I), 21 November and 9 December (Phase II).

#### 3.2. Analytical procedures

Lava and scoriae were powdered and their bulk compositions (Table 1) were determined by ICP-AES for major elements, ICP-MS for trace elements and other specific techniques for S, Cl and F at CRPG (SARM, Nancy, France). After gentle grinding of scoriae and lapilli from the six selected deposits, 140 crystals, from the 1-2 mm and 0.5-1 mm grain size fractions, were embedded in epoxy, polished and studied.

Electron microprobe analyses of olivine crystals were performed using a SX50 CAMECA (Service Camparis, Jussieu, France) with 10 to 40 nA beam current and 10 to 100 sec counting time. Major elements in melt inclusions, glass embayments and matrix glasses were then analysed with 10 nA beam current, 10  $\mu\text{m}$  spot size, and counting time of 10 to 25 sec. Sulphur, chlorine and phosphorus analyses were carried out with 30 nA beam current, 15  $\mu\text{m}$  spot size, counting times of 100 to 200 sec and were checked against internal reference glasses (ALV981R23: S =  $1100 \pm 70$  ppm; Vg2: S =  $1460 \pm 75$  ppm, Cl =  $305 \pm 30$  ppm, P =  $954 \pm 45$  ppm; KE12: Cl =  $3280 \pm 120$  ppm). These values are in agreement with previously published values [Métrich *et al.*, 2001]. We took into account the shift of sulphur  $K\alpha$  X-ray due to the high proportion of sulphates in water-rich, primitive melt inclusions, whereas sulphur was analysed as  $\text{S}^{\text{II-}}$  in water-poor glasses.

Carbon concentrations were determined with the LPS nuclear microprobe, using the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$  nuclear reaction. The samples were irradiated with deuterons at 1.45 MeV incident energy, and protons were detected after an Al filter of 9  $\mu\text{m}$ , using an annular diode (1500  $\mu\text{m}$  depleted zone). The carbon region (between 2.3 and 2.7 MeV) was selected in order to avoid surface contamination. The contribution of the (d, p) reactions on Si, Mg, Al of the matrix to that carbon region was assessed by systematically analysing a carbon-free Etna glass, with a total integrated charge of 10 to 15  $\mu\text{C}$ , and was subtracted from the sample spectra. The matrix effect was calculated using PYROLE [Trousard, 1995]. Analyses of glasses and melt inclusions were made in the scanning mode (10×10 to 30×30  $\mu\text{m}^2$  depending of the sample dimensions) in order to avoid beam damage. The integrated charge varied from 1 to 3  $\mu\text{C}$ , implying a minimum detection limit between 40 and 15 ppm C (i.e. ~150 to 55 ppm  $\text{CO}_2$ ). Carbon concentrations were calibrated against a scapolite standard (6800 ppm C) and a water-bearing Etna basaltic glass containing  $300 \pm 30$  ppm C [Métrich *et al.*, 2004]. Systematic analysis of this internal reference glass indicated  $310 \pm 30$  ppm C.

The water and boron contents of the same inclusions were determined with a CAMECA IMS3f ion microprobe in Max-Planck-Institut f. Chemie (Mainz, Germany). All measurements were made using an  $\text{O}^+$  primary beam, 10 nA beam current, 15-20  $\mu\text{m}$  beam size and  $^{30}\text{Si}$  as internal standard [Sobolev and Chaussidon, 1996]. Titanium was used as internal reference element to verify the reliability of each analysis and the lack of host olivine contribution (that would have resulted in Ti dilution). Calibration for boron was made using basaltic to rhyolitic standards containing from 0.34 to 940 ppm B. While a good consistency for B content  $\leq 10$  ppm was found with previous inclusion data for Etna basalt [Schiano *et al.*, 2001], higher contents tend to be overestimated owing to matrix effects in B-rich rhyolitic standards and, so, were not considered. For  $\text{H}_2\text{O}$ , we used synthetic glass standards equivalent in composition to Etna lava and containing 1.19, 1.47, 3.04 and 3.60 wt %  $\text{H}_2\text{O}$  (B. Scaillet, ISTO, France). These synthetic glasses were previously used for water calibration during electron microprobe analysis and to calculate the  $\text{H}_2\text{O}$  molar absorptivity coefficient during Fourier Transform infrared analysis of melt inclusions. Consequently, our present SIMS results can be directly compared with  $\text{H}_2\text{O}$  data recently obtained with these methods on previous Etna samples [Métrich *et al.*, 2004].



## 4. Results

### 4.1. Whole rock chemistry

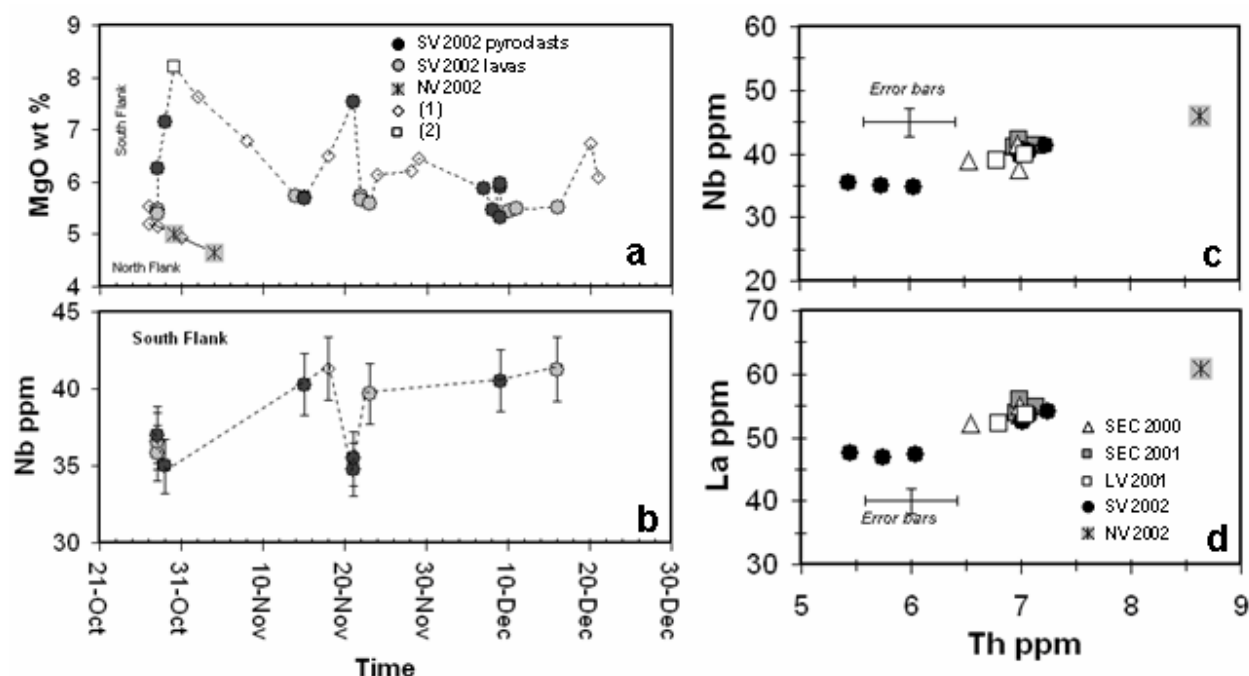
Bulk lavas from the north and south vents markedly differ in their mineralogy but also in their chemical composition (Table 1). The NE Rift lavas are common, plagioclase-rich Etnean trachybasalts containing ~30 vol % of phenocrysts [Clocchiatti *et al.*, 2004; Andronico *et al.*, 2005]. They are relatively poor in MgO (< 5 wt %, Fig. 3a) and transition elements (Table 1), and have rather high contents of alkalis, La, Nb and Th (Figs. 3b-d). In contrast, lavas and scoriae from the south vents contain no plagioclase phenocrysts and only ~15-20% of pyroxene and olivine phenocrysts, plus rarer amphiboles [Clocchiatti *et al.*, 2004; Andronico *et al.*, 2005]. Most of them have a quite uniform chemical composition, at the limit between basalts and trachybasalts (referred as trachybasalts hereafter), with on average 5.7 wt % MgO, 7.2 ppm Th, 40 ppm Nb and 53 ppm La (Figs. 3a-d). They are closely similar to the products from the lower vents of the 2001 flank eruption and from lava fountains that happened at SEC in May-June 2000 and June-July 2001 (Figs. 3c, d). However, the temporal variations of MgO and trace elements in the 2002 bulk products allow us to identify two eruptive pulses of a more primitive, truly basaltic magma. The main one occurred during the first days of the eruption. It is well characterised by our 29 October samples which have a higher MgO content (7.1 wt %), CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio (0.74) and lower Th, La, Nb contents than all other analysed products (Figs. 3a-d). This initial pulse of primitive basalt is also recorded in MgO-richer (up to 8.2 wt % [R. A. Corsaro, pers. comm., 2005]) bulk lavas erupted on 30 October [Andronico *et al.*, 2005] and 2 November [Clocchiatti *et al.*, 2004]. A second, though more discrete pulse of primitive magma is recorded by our November 21 sample. This latter is richer in MgO (7.5 wt %), has a higher CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio (0.75), and is poorer in both Th (6 ppm) and Nb (34.8 ppm) than all products erupted previously (since mid-November) and subsequently (Fig. 3a-d). Its high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and low trace element content discard the possibility that its high MgO content could result from a cumulative effect of olivine crystals. Its extrusion actually preceded a three-fold peak increase in both the SO<sub>2</sub> output (Fig. 2b) and the S/Cl ratio of eruptive gas emissions on 24 November [Andronico *et al.*, 2005].

**Table 1.** Selected Etna 2002 whole rock compositions.

	South Flank								North Flank	
Date	28 Oct.		29 Oct.	15 Nov	21 Nov.	23 Nov.	9 Dec.	16 Dec.	30 Oct.	04 Nov.
Sample	Lava	Lapilli*	Scoriae*	Scoriae*	Lapilli*	Lava	Lapilli*	Lava	Lava	Lava
SiO <sub>2</sub>	46.88	47.11	46.74	47.53	47.15	47.68	47.54	47.62	47.87	48.16
TiO <sub>2</sub>	1.77	1.74	1.69	1.66	1.62	1.68	1.66	1.67	17.71	18.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.25	16.88	15.94	17.17	15.65	17.16	16.88	17.16	1.62	1.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.62	11.83	11.87	11.31	11.62	11.29	11.22	11.23	11.11	10.70
MnO	0.17	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17
MgO	5.4	6.26	7.14	5.69	7.53	5.59	5.89	5.51	5.02	4.65
CaO	11.38	11.32	11.75	10.71	11.73	10.91	10.92	10.89	10.16	9.92
Na <sub>2</sub> O	3.28	3.25	3.01	3.46	2.97	3.46	3.42	3.46	3.85	4.03
K <sub>2</sub> O	1.96	1.91	1.76	2.00	1.75	1.99	2.01	2.06	2.13	2.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.46	0.48	0.43	0.5	0.44	0.48	0.49	0.5	0.56	0.55
L.O.I	-0.4	-0.61	-0.52	-0.21	-0.37	-0.42	-0.22	-0.28	-0.24	-0.22
Total	99.77	100.35	99.98	99.99	100.21	99.99	99.99	99.99	99.97	100.00
S	<0.01	<0.01	0.017	0.01	0.017	<0.01	0.014	0.011	<0.01	0.014
Cl	0.10	0.09	0.09	0.13	0.1	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
Th	nd	nd	5.7	7.1	6.0	7.0	7.0	7.2	8.6	nd
Rb	nd	nd	43.0	48.0	43.4	47.7	48.7	49.5	49.1	nd
Nb	nd	nd	35.0	40.3	34.8	39.7	40.5	41.3	49.8	nd
La	nd	nd	47.0	53.7	47.3	52.3	53.1	54.2	59.0	nd
Cr	nd	nd	78.6	41.1	75.9	47.3	55.1	52.8	27.6	nd
Ni	nd	nd	52.8	35.2	51.6	36.1	36.2	37.0	25.4	nd
Co	nd	nd	46.7	38.2	44.8	38.4	40.1	38.9	35.5	nd
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	0.67	0.74	0.62	0.75	0.64	0.65	0.63	0.57	0.54
S/Cl	nd	nd	0.19	0.07	0.17	nd	0.12	0.10	nd	0.13
Rb/Th	nd	nd	7.5	6.8	7.2	6.8	6.9	6.8	5.7	nd

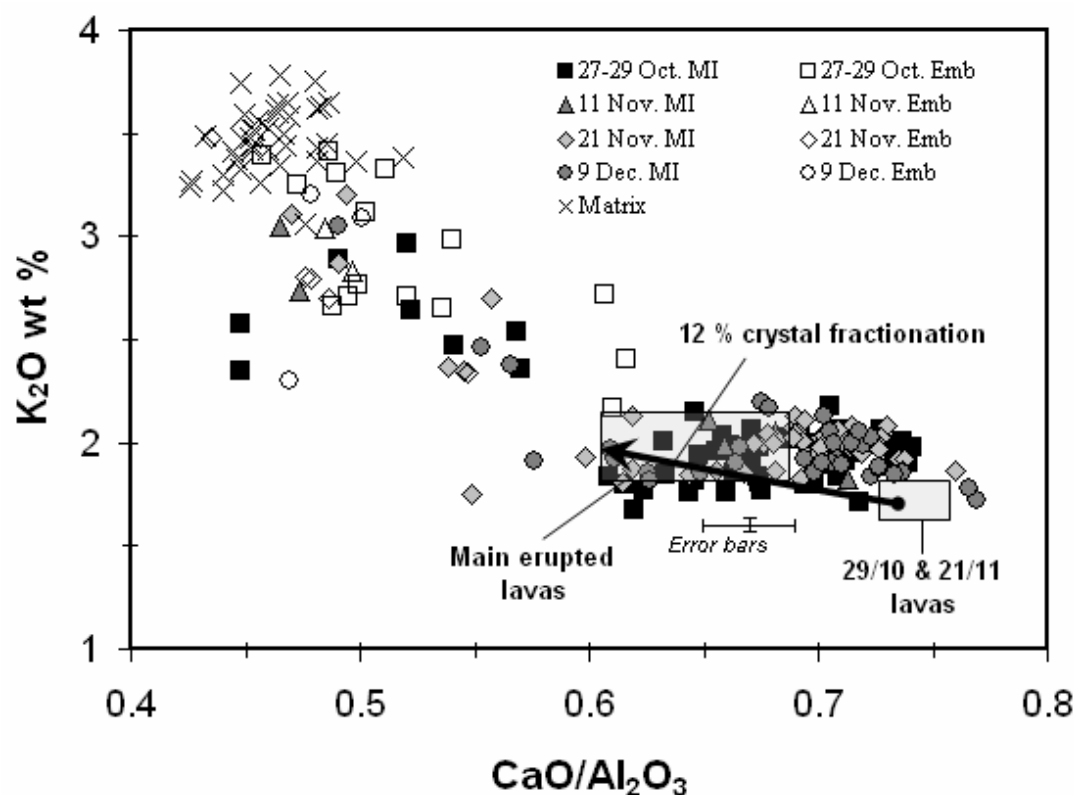
Major oxides (wt %) were analysed by ICP-AES, Th, Rb, Nb, La, Cr, Ni and Co (wt ppm) by ICPMS, and S and Cl (wt %) by specific techniques (CRPG, France).

\* : samples studied for olivine-hosted melt inclusions; L.O.I: loss of ignition; nd: not determined



**Figure 3.** Temporal variations of MgO (a) and Nb (b) in the 2002 bulk lavas and pyroclasts erupted at the South (SV) and North (NV) vents. Evolution of Nb (c) and La (d) against Th in whole rocks. Data for the 2001 flank eruption at lower vents (LV; [Métrich *et al.*, 2004]) and lava fountains of May-June 2000 and June-July 2001 at SEC [Spilliaert, unpub. data] are reported for comparison. Other data sources: (1) [Clocchiatti *et al.*, 2004]; (2): [R.A. Corsaro, pers. comm., 2005].

Starting from the chemical composition of this primitive basaltic magma (7.1 wt% MgO), we used the MELTS software [Ghiorso and Sack, 1995] to simulate its conditions of differentiation. Crystal fractionation was modelled for initial pressures of 300 and 200 MPa, a temperature varying from 1160°C (liquidus temperature) to 1125°C, redox conditions close to the NNO buffer [Métrich and Clocchiatti, 1996], and for a variable H<sub>2</sub>O content. Water concentrations and pressures are constrained from our data for melt inclusions, as described in subsequent sections. The compositional range of bulk erupted lavas, with CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varying from 0.74 to 0.61 (Fig. 4), can be accounted for by the removal of on average 12 % clinopyroxene and olivine (in proportions 11:1) from the basaltic melt containing 2.1 wt % H<sub>2</sub>O, at between 1150 and 1135°C and 200 MPa. At 300 MPa, with 3 wt % of dissolved water, the amount of crystallisation is minor (6-7.5%) and the computed proportions of clinopyroxene and olivine (5:1 at 1140°C to 6:1.5 at 1130°C) result in a more limited decrease of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio from 0.74 to 0.68.

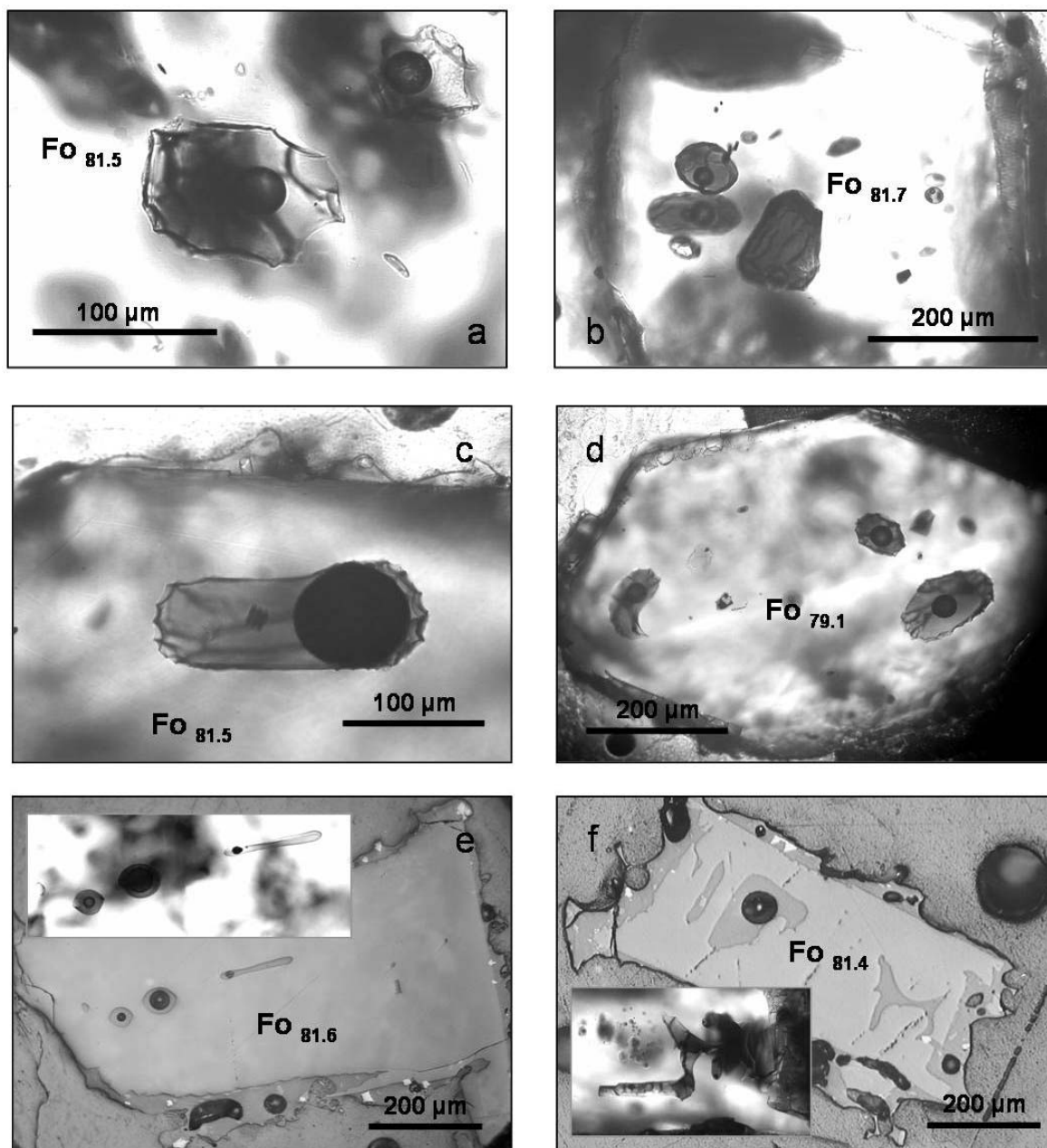


**Figure 4.**  $K_2O$  vs  $CaO/Al_2O_3$  ratio in olivine-hosted melt inclusions (MI), glass embayments (Emb), matrix glasses and bulk rocks (grey domains) from the south vents of the 2002 eruption. The predominant erupted magma ( $CaO/Al_2O_3 < 0.70$ ) is derived by 12% crystal fractionation from the most primitive magma extruded on 29 October and 21 November (see text).

#### 4.2. Olivine-hosted melt inclusions and glass embayments

In all scoriae and lapilli samples the predominant olivines are euhedral microphenocrysts (0.5–1 mm) that range in composition from  $Fo_{82.5}$  to  $Fo_{79.0}$ , exceptionally  $Fo_{84}$  in one sample (9 December). These crystals are homogeneous, with a thin rim whose forsterite content is lower by only 0.5 to 2 mol %. However, we also encountered some Fe-richer ( $Fe_{74}$  to  $Fe_{79}$ ) and reversely zoned olivine crystals, especially in the 27–28 October and 21 November samples.

Most olivine crystals have trapped melt inclusions which vary in size from 40 to 200  $\mu m$  and contain a bubble of variable dimension. We estimated the bubble volume fraction in each melt inclusion ( $V_B/V_{MI}$ ) by assuming a spherical and a parallelepipedic shape for the bubble and the inclusion, respectively. The values fall between  $\sim 0.04$  and 0.08 in most inclusions (Figs. 5a, b), but can reach 0.10 to 0.20 in a few of them (Fig. 5c). In particular, some olivine crystals contain



**Figure 5.** Photomicrographs of olivines, their melt inclusions and glass embayments; (a) and (b) illustrate typical primitive melt inclusions in olivines from 29 October and 21 November 2002 samples, with a bubble volume fraction ( $V_B/V_{MI}$ ) between  $\sim 0.04$  and  $0.08$ ; (c) Melt inclusion with a larger bubble ( $(V_B/V_{MI}) > 0.10-0.20$ ); (d) Inclusions with variable bubble volume fractions; (e) Necking down feature indicative of heterogeneous gas/melt trapping in 21 November sample; (f) Embayments (glass re-entrants) formed during crystal growth, either isolated or still connected with the groundmass. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) correspond respectively to olivines ET02-5-41, 24-17, 5-25, 5-5, 24-7 and 24-22, whose melt inclusion compositions are reported in Table 2. Fo is the fosterite content of host olivine ( $Fo = [100 \times Mg/(Fe+Mg)]$  in mol %).

inclusions with variable  $V_B/V_{MI}$  ratio (Fig. 5d) and with typical necking down features (Fig. 5e), which is indicative of heterogeneous gas/melt trapping [Roedder, 1984]. The potential influence of bubble size upon the dissolved  $CO_2$  content of the inclusions is examined later. Finally, during magma ascent some olivine crystals also trapped melts under the form of glass embayments (Fig. 5f) that are either isolated or still connected with the surroundings. These embayments witness a stage of rapid crystal growth, preventing the typical enclosure of a truly isolated inclusion.

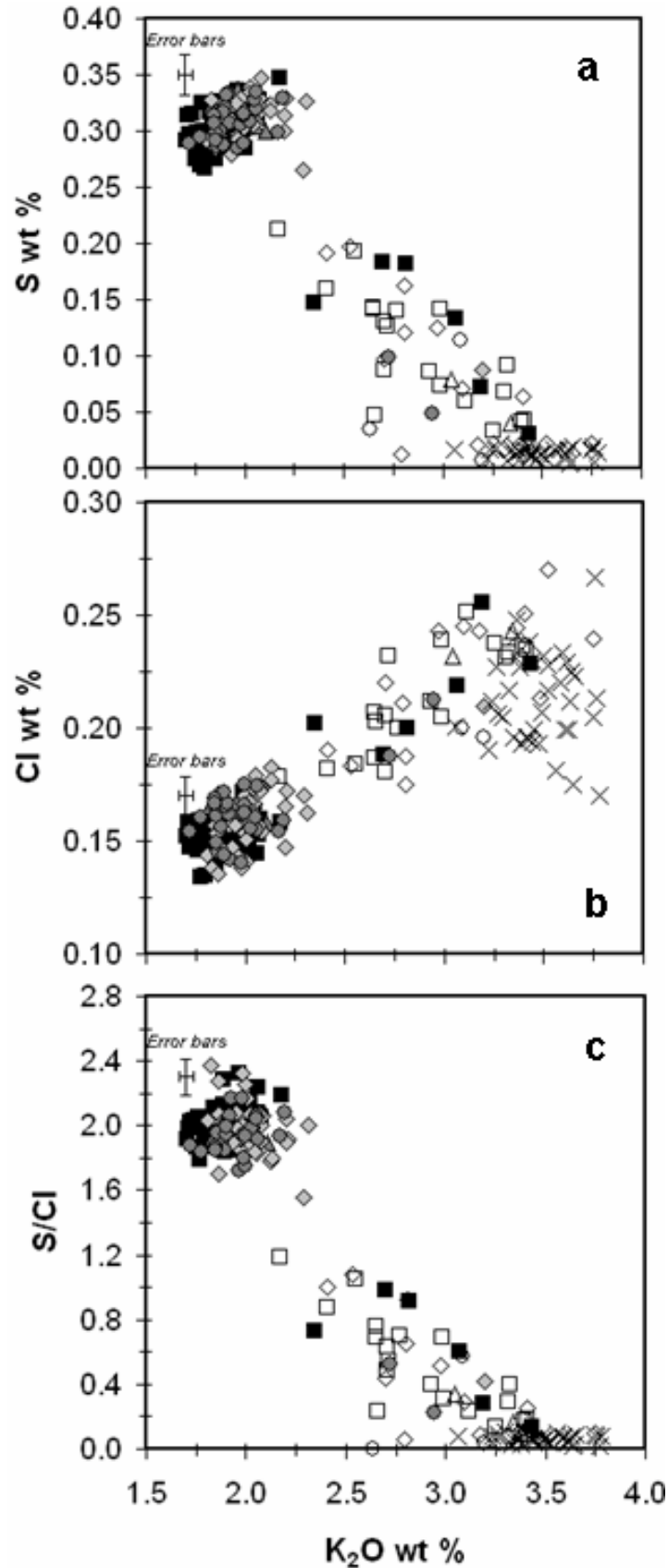
The extent of post-entrapment olivine crystallisation (PEC%) on the walls of each inclusion upon cooling was calculated assuming olivine–liquid equilibrium and using a  $K_D$   $[(FeO/MgO)_{olivine}/(FeO/MgO)_{melt}]$  of 0.30–0.29, according to [Métrich and Clocchiatti, 1996]. Iron diffusion from inclusion to olivine is unlikely since the Fe concentration of the melt inclusion is closely similar to that of the corresponding bulk lava. The computed PEC values are low (generally <4%) and introduce only a small correction on measured compositions. Table 2 reports the corrected contents of major oxides, trace elements and dissolved volatiles in all inclusions in which  $H_2O$  and  $CO_2$  could be measured systematically.

#### 4.2.1. Phase I

The initial stage of the eruption, corresponding to the main pulse of primitive magma, is represented by our 27 to 29 October samples (ET02-7, -8 and -5). In each sample, the compositional range of melt inclusions trapped in olivines  $For_{82.5-79.5}$  overlaps that of the bulk rocks ( $CaO/Al_2O_3 = 0.73-0.61$ ;  $K_2O = 1.7-2.1$  wt %; Fig. 4). Their content in boron (7.3 to 8.9 ppm), sulphur (0.27 to 0.33 wt%; Fig. 6a) and chlorine (0.13 to 0.17 wt%; Fig. 6b) co-varies with  $K_2O$ , defining constant  $K_2O/B$  ( $2300 \pm 200$ ) and  $Cl/K_2O$  ( $0.08 \pm 0.01$ ). The slight decrease of  $S/K_2O$  ratio (from  $\sim 0.18$  to 0.15) as potassium increases raises the possibility of a minor exsolution of S as differentiation progresses, despite the 6% relative error on this ratio. However, this variation is hardly reflected in the  $S/Cl$  ratio ( $2 \pm 0.2$ ; Fig. 6c), given the analytical uncertainties.

The most primitive inclusions contain  $\sim 4$  wt % of total dissolved volatiles, including  $3.4 \pm 0.2$  wt%  $H_2O$  on average (Fig. 7a). Water soon decreases (to 3.1 wt%) with increasing  $K_2O$  (Fig. 7b). Their  $CO_2$  content is much more variable, from 2795 to 630 ppm (Fig. 7c), and shows no systematic relationship with the estimated  $V_B/V_{MI}$  ratio. As an illustration, the two inclusions shown in Figures 5a and 5d have similar  $V_B/V_{MI}$  ratio but widely different  $CO_2$  concentrations of





**Figure 6.** Variability of S (a) and Cl (b) contents versus  $K_2O$  and evolution of S/Cl ratio (c) versus  $K_2O$ , in melt inclusions, embayments and matrix glasses from the 2002 samples. Note that both S and Cl increase with  $K_2O$  in primitive melt inclusions ( $K_2O < 2.4$  wt %), then exhibit very contrasted behaviour along with magma differentiation, as illustrated by the sharp decrease of S/Cl ratio. Symbols as in Figure 4.

2795 and 1860 ppm (Table 2). However, we also found some primitive inclusions (1.8-2.0 wt %  $K_2O$ ,  $H_2O > 3$  wt %) with a large bubble ( $V_B/V_{MI}$  ratio  $> 0.10$ ) that are clearly depleted in  $CO_2$  ( $< 1300$  ppm,  $CO_2/H_2O < 0.04$ ). In their case, it is much likely that post-entrapment  $CO_2$  diffusion into the bubble reduced the dissolved carbon content of the glass. This is supported by the detection of carbon on the walls of the largest bubbles during nuclear microprobe analysis, but whose total amount could not be quantified. Therefore, the low  $CO_2$  content of these inclusions may not represent a true evolution of the magma and provides entrapment pressure that are underestimated by an unknown amount. Finally, we found in the 27-28 October samples some peculiar primitive melt inclusions that are rich in  $CO_2$  (2330–1240 ppm) but relatively depleted in water (2.7-2.9 wt %), whose significance is addressed in section 5.2.

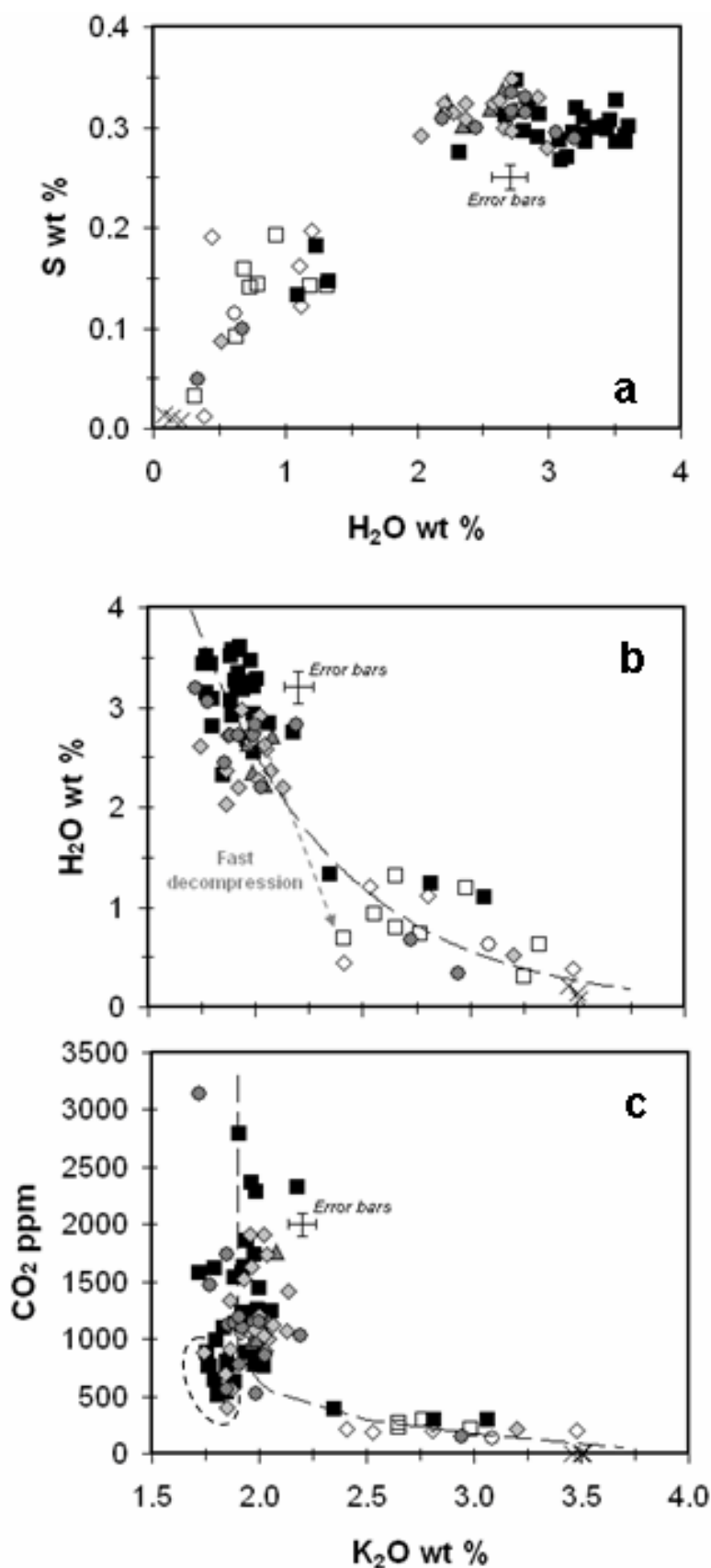
Compared to the above primitive inclusions, both the glasses embayed in the same olivines ( $Fe_{8.1.5-79.5}$ ) and the melt inclusions trapped in the rare Mg-poorer ( $Fe_{77-79}$ ) olivines have a more evolved composition ( $CaO/Al_2O_3 < 0.6$ ,  $K_2O > 2.4$  wt %), sometimes reaching that of the matrix glass (Fig. 4). These more evolved glasses are also depleted in S (0.18-0.03 wt %; Figs. 6a, 7a),  $H_2O$  (1.3-0.3 wt %; Figs. 7a-b) and  $CO_2$  (385-210 ppm; Fig. 7c), but are relatively enriched in Cl (up to 0.26 wt %; Fig. 6b). In some olivines, a process of fast decompression and degassing is recorded by weakly evolved (2.4 wt %  $K_2O$ ) glass embayments which have lost substantial  $H_2O$  (0.7 wt %; Fig. 7b) and sulphur (0.16 wt %), but no chlorine (0.18 wt %).

Our 11 November scoria sample (ET02-15) characterises the end of that first phase of the eruption. Its predominant olivines ( $Fe_{81.5-Fe_{80.9}}$ ) are similar to those in October samples, but their melt inclusions are slightly more evolved (Fig. 4) and are significantly impoverished in volatiles compared to the inclusions in the first erupted products. They are poorer in  $H_2O$  (2.7-2.2 wt %; Figs. 7a-b) and  $CO_2$  (1165-970 ppm; Fig. 7c), while containing as much S (0.30-0.34 wt %) and Cl (0.16-0.17 wt %; Figs. 6a, b). Glass embayments in the same olivines, as well as melt inclusions in few Mg-poorer crystals ( $Fe_{79-75}$ ), are still more evolved ( $CaO/Al_2O_3 < 0.50$ ; Fig. 4), depleted in S (Fig. 6a) and richer in Cl (Fig. 6b), as already found in October samples.

#### 4.2.2. Phase II

Our scoriae sample from 21 November (ET02-24) represents a paroxysmal period in the second eruptive phase. As already mentioned, it recorded a discrete new upsurge of the primitive basaltic magma that preceded the highest  $SO_2$  peak emissions in the whole eruption (Fig. 2b).





**Figure 7.** Evolutions of sulphur vs H<sub>2</sub>O (a), and of H<sub>2</sub>O (b) and CO<sub>2</sub> (c) vs K<sub>2</sub>O in melt inclusions, embayments and matrix glasses from the 2002 eruption. The dashed contour include primitive melt inclusions whose bubble volume fraction is  $\geq 0.1$  and whose relative CO<sub>2</sub> depletion ( $< 1300$  ppm, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  $< 0.04$ ) indicates some post-entrapment CO<sub>2</sub> diffusion in bubble. Symbols as in Figure 4.

This sample is similar to the 29 October primitive basalt in its bulk composition, but also in the  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4),  $\text{K}_2\text{O}/\text{B}$  and  $\text{S}/\text{Cl}$  (Fig. 6c) ratios of melt inclusions trapped in its Mg-rich ( $\text{Fo}_{82.5-79.0}$ ) olivine crystals. This demonstrates a supply from the same bulk magma. However, the slightly higher contents of  $\text{K}_2\text{O}$  (1.8-2.2 wt %), S (0.28-0.36 wt %; Fig. 6a) and Cl (0.14-0.18 wt %; Fig. 6b) in its inclusions indicate that the entrapped melt was relatively more evolved than the most primitive melt found in 29 October olivines. In addition, this melt was significantly depleted in water (3.0-2.2 wt %; Figs. 7a, b) for comparable amounts of  $\text{CO}_2$  (from 1910 to 565 ppm; Fig. 7c) and thus had a lower bulk volatile content (3-3.5 wt %). Note that we observe no obvious relationship between the  $\text{CO}_2$  content and the bubble size of the inclusions. While most inclusions have a typical  $V_B/V_{\text{MI}}$  ratio of  $\sim 0.05$  (e.g. Fig. 5b), we measured the highest amount of  $\text{CO}_2$  in one inclusion with  $V_B/V_{\text{MI}}$  ratio  $> 0.10$ . We also found similar  $\text{CO}_2$  (1175 and 1145 ppm) and  $\text{H}_2\text{O}$  (2.7 wt %) contents (Table 2) in inclusions with very different  $V_B/V_{\text{MI}}$  ratio and that were trapped in one single crystal (Fig. 5e). These features indicate heterogeneous gas/melt trapping. We thus consider the amounts of  $\text{CO}_2$  dissolved in these inclusions to be closely representative of the  $\text{CO}_2$  content of the magma at the time of entrapment.

Our sample from 9 December (ET02-35) represents the final stage of the second eruptive phase. While it is typical of the bulk trachybasaltic magma produced by the eruption (Fig. 4), its olivine crystals are generally more evolved ( $\text{Fo}_{72-75}$ ), contain Fe-Ti oxides, and their melt inclusions are usually crystallised, which prevents their analysis. However, we also found homogeneous, euhedral olivines  $\text{Fo}_{82.6,9-78.9}$  with a majority of melt inclusions that are more primitive ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.69$ ) than the bulk rock ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.65$ , Fig. 4) and therefore were not in equilibrium with the carrier lava. These inclusions are identical to those in the 21 November sample in their concentrations of  $\text{K}_2\text{O}$  (1.9-2.2 wt %), B (8.0-9.4 ppm),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $< 3.0$  wt %, Figs. 7a, b) and  $\text{CO}_2$  (2000-1025 ppm, Fig. 7c), but also in their  $\text{S}/\text{Cl}$  (Fig. 6c) and  $V_B/V_{\text{MI}}$  ( $\sim 0.04$ -0.08) ratios. Only one crystal has trapped two inclusions showing co-variations in  $\text{CO}_2$  (3145 and 1475 ppm, Fig. 7c) and  $V_B/V_{\text{MI}}$  ratio (respectively  $\sim 0.02$  and 0.08), suggesting some possible post-entrapment  $\text{CO}_2$  diffusion in the inclusion with larger bubble. However, dynamic entrapment of variably degassed melt cannot be excluded since the  $\text{CO}_2$ -depleted inclusion has a more elongated shape than the totally spherical  $\text{CO}_2$ -rich one.

Finally, both 21 November and 9 December samples were found to contain more evolved glasses either trapped as embayments in the most primitive olivines ( $\text{Fo} > 80$ ) or as inclusions in

some Fe-richer crystals ( $\text{Fo}_{79-75}$ ; Fig. 4). These glasses still contain high amounts of Cl (0.16-0.27 wt %, Fig. 6b), but are impoverished in S (0.19-0.02 wt %; Fig. 6a),  $\text{H}_2\text{O}$  (1.1-0.4 wt %, Fig. 7b), and  $\text{CO}_2$  (250-140 ppm, Fig. 7c).

#### 4.3. Matrix glasses

The groundmass of erupted scoriae and lapilli frequently contains microlites that make the analysis of the residual glass delicate. Therefore, we specifically selected and prepared vesicular fragments of scoriae from 28-29 October and 21 November for matrix glass analysis. These glasses contain 3.1-3.8 wt %  $\text{K}_2\text{O}$  and represent the most evolved terms of the differentiation trend for the 2002-2003 eruption (Fig. 4). Their volatile content is very low:  $\text{H}_2\text{O} < 0.2$  wt %,  $\text{S} < 0.02$  wt %,  $\text{Cl} = 0.27\text{-}0.18$  wt %, while  $\text{CO}_2$  is below the detection limit ( $< 55$  ppm). With respect to the most primitive inclusions, they demonstrate an extensive ( $\geq 95\%$ ) loss of water, carbon dioxide and sulphur during magma ascent and eruption. On the contrary, their high Cl content (Fig. 6b) and very low S/Cl ratio ( $< 0.1$ ; Fig. 6c) point to a maximum loss of 40% of chlorine.

**Table 2.** Selected compositions of melt inclusions, glass embayments and matrix glasses from the 2002 eruption.

Sample *	Fe <sup>b</sup> mol %	PEC <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> wt %	TiO <sub>2</sub> wt %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt %	FeO <sup>d</sup> wt %	MnO wt %	MgO wt %	CaO wt %	Na <sub>2</sub> O wt %	K <sub>2</sub> O wt %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt %	CaO wt %	B ppm	S wt %	Cl wt %	H <sub>2</sub> O wt %	CO <sub>2</sub> <sup>e</sup> ppm	P <sup>f</sup> MPa		
27-28 October (ET02)	8-2a	80.8	0%	44.80	2.00	16.71	9.17	0.24	5.52	11.78	3.15	2.18	0.61	0.70	0.347	0.158	2.19	2.7	2330	330	
	7-5c	81.7	3%	45.31	1.78	15.92	9.70	0.18	6.24	11.38	3.20	1.96	0.55	0.71	0.312	0.163	1.91	2.7	2360	330	
	8-5a	81.4	2%	44.98	1.91	15.92	10.01	0.14	6.31	10.58	3.20	1.89	0.57	0.66	0.337	0.143	2.29	3.5	1530	300	
	8-28b	82.4	0%	44.46	2.26	16.54	8.95	0.12	5.81	11.06	3.07	1.89	0.43	0.67	0.7	0.292	0.159	1.83	3.6	1135	265
	7-6	82.1	2%	44.85	1.80	15.91	9.41	0.20	6.18	11.15	3.46	1.99	0.59	0.70	0.313	0.160	1.96	2.9	1250	235	
	8-3b	81.3	2%	44.77	1.82	15.87	9.55	0.20	5.98	11.54	3.34	2.06	0.61	0.73	0.332	0.144	2.23	2.8	1240	230	
	8-28a	82.4	1%	43.71	2.36	16.57	9.87	0.19	6.25	11.19	3.12	1.77	0.43	0.68	0.74	0.285	0.159	1.79	3.5	770	220
	8-15a	82.0	0%	43.95	1.71	16.15	9.81	0.18	6.02	10.89	3.22	1.98	0.47	0.67	0.84	0.294	0.153	1.92	3.3	780	205
	8-4	80.7	2%	44.80	1.74	15.96	10.42	0.20	6.25	11.19	3.22	1.89	0.58	0.70	0.84	0.287	0.144	1.99	3.1	630	175
	8-11	78.9	1%	48.41	1.61	18.36	8.75	0.18	4.43	8.22	4.30	2.35	0.75	0.45	nd	0.147	0.202	0.73	1.3	385	75
	7-1a	81.1	Emb.	48.39	1.74	17.86	9.57	0.20	3.74	9.66	4.62	2.65	0.68	0.54	nd	0.144	0.207	0.69	0.8	270	40
	5-41b	81.5	2%	45.00	1.86	15.82	9.34	0.18	5.92	11.27	2.87	1.91	0.57	0.71	8.9	0.309	0.163	1.90	3.3	2795	400
5-42	80.0	0%	44.81	1.99	16.82	9.53	0.14	5.60	11.13	3.16	1.99	0.53	0.66	7.7	0.292	0.141	2.07	3.2	2280	350	
5-17a	79.2	0%	44.83	1.81	15.86	9.69	0.19	5.48	11.75	3.01	1.98	0.55	0.74	8.5	0.307	0.152	2.02	3.5	1745	320	
5-5	79.1	0%	44.57	1.78	16.08	9.41	0.15	5.39	11.41	3.00	1.93	0.57	0.71	8.4	0.301	0.151	1.99	3.6	1635	315	
5-41a	81.5	3%	44.80	1.84	16.16	9.39	0.15	5.96	11.18	3.07	1.94	0.57	0.69	8.7	0.295	0.160	1.85	3.2	1860	310	
5-40	82.4	2%	44.41	1.73	15.47	9.42	0.17	6.32	10.81	3.14	1.79	0.58	0.70	7.6	0.300	0.153	1.96	3.4	1610	300	
5-1a	79.0	0%	44.80	1.73	15.93	9.60	0.15	5.20	11.68	3.15	1.92	0.57	0.73	8.3	0.299	0.153	1.95	3.4	1580	295	
5-25b	81.5	1%	44.27	1.94	17.09	9.20	0.21	5.77	10.81	3.57	2.00	0.59	0.63	8.4	0.285	0.146	1.96	3.3	1435	275	
5-15b	80.9	0%	44.45	1.85	15.94	9.47	0.14	5.71	11.34	2.96	1.92	0.53	0.71	8.1	0.285	0.145	1.97	3.6	1230	275	
5-39	82.5	3%	44.07	1.88	15.75	9.42	0.24	6.38	11.03	3.16	1.91	0.58	0.70	8.2	0.319	0.163	1.96	3.2	1145	240	
5-30b	81.8	2%	45.15	1.89	16.46	9.00	0.16	5.82	10.59	3.16	1.76	0.60	0.64	7.8	0.298	0.146	2.05	3.4	875	230	
5-21a	79.6	5%	44.12	1.72	15.97	10.77	0.12	6.98	9.83	3.14	1.80	0.49	0.62	7.3	0.267	0.135	1.98	3.1	985	215	
5-22	81.2	4%	44.79	1.69	15.79	10.02	0.14	7.18	9.85	3.22	1.77	0.50	0.62	7.9	0.270	0.134	2.01	3.1	760	195	
5-30a	82.2	3%	44.47	1.77	16.09	9.70	0.15	6.45	11.17	3.13	1.80	0.60	0.69	9.3	0.296	0.153	1.94	2.8	640	160	
5-21b	79.6	5%	43.95	1.80	16.67	10.58	0.20	6.86	10.14	3.36	1.85	0.50	0.61	7.9	0.275	0.138	1.99	2.3	800	150	
5-20b	78.5	6%	46.25	1.91	17.41	11.09	0.28	5.89	8.60	4.35	2.65	0.69	0.49	nd	0.171	0.188	0.91	1.2	275	55	
5-26a	78.5	6%	47.22	1.96	17.18	10.80	0.26	5.74	7.97	4.41	2.89	0.76	0.46	nd	0.125	0.206	0.61	1.0	275	50	
5-1b	80.8	Emb.	46.37	1.82	17.69	10.14	0.16	3.80	9.48	4.40	2.65	0.68	0.54	nd	0.141	0.187	0.76	1.3	230	50	
5-15a	79.1	Emb.	47.84	1.88	18.06	9.37	0.21	3.52	9.02	4.84	2.77	0.60	0.50	nd	0.140	0.200	0.70	0.7	300	50	
5-19	79.2	Emb.	49.12	2.17	17.12	9.77	0.20	3.56	9.25	4.26	2.98	0.74	0.54	nd	0.142	0.205	0.69	1.2	210	45	
	-	Matrix	50.04	2.06	16.22	10.48	0.23	3.23	7.43	4.41	3.5	1.04	0.46	nd	0.010	0.190	0.05	0.1	MDL	-	
15-1a	81.1	2%	45.32	1.76	16.27	9.16	0.19	5.62	11.68	3.41	1.99	0.56	0.72	8.8	0.319	0.159	2.01	2.6	1100	196	
15-6a	80.9	3%	44.94	1.77	16.57	9.30	0.15	5.65	11.73	3.39	1.96	0.60	0.71	8.9	0.338	0.167	2.02	2.6	970	187	
15-1e	81.1	1%	45.59	1.84	16.95	9.09	0.15	5.59	11.65	3.33	2.04	0.56	0.69	9.5	0.325	0.168	1.94	2.2	1165	185	
15-6b	80.9	1%	45.68	1.98	16.65	9.13	0.22	5.52	10.97	3.49	1.98	0.59	0.66	9.6	0.303	0.163	1.86	2.3	1000	174	

Sample <sup>a</sup>	Fe <sup>b</sup> mol %	PEC <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> wt %	TiO <sub>2</sub> wt %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt %	FeO <sup>d</sup> wt %	MnO wt %	MgO wt %	CaO wt %	Na <sub>2</sub> O wt %	K <sub>2</sub> O wt %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt %	CaO ppm	B ppm	S wt %	Cl wt %	S/Cl	H <sub>2</sub> O wt %	CO <sub>2</sub> <sup>e</sup> ppm	P <sup>f</sup> MPa
24-10a	81.9	4%	45.47	1.79	16.54	9.18	0.17	6.00	11.59	3.32	2.02	0.58	0.70	9.6	0.329	0.168	1.96	2.9	1910	300
24-1	80.6	0%	44.80	1.82	16.58	8.59	0.16	5.16	12.11	3.55	2.08	0.58	0.73	9.3	0.347	0.174	2.00	2.7	1760	275
24-34a	82.3	3%	43.68	1.87	16.34	9.29	0.14	6.22	11.48	3.25	2.04	0.60	0.70	8.5	0.327	0.162	2.02	2.6	1735	265
24-23a	80.7	1%	45.08	1.99	17.74	8.83	0.17	5.29	10.61	3.82	1.93	0.66	0.60	8.5	0.279	0.148	1.89	3.0	1530	265
24-17a	81.7	3%	44.96	1.84	16.43	9.25	0.15	5.95	11.18	3.34	2.00	0.57	0.68	8.8	0.318	0.141	2.25	2.8	1210	220
24-28b	81.3	5%	43.26	2.15	15.99	10.77	0.28	6.77	12.15	3.07	1.86	0.59	0.76	8.3	0.308	0.135	2.27	2.4	1340	210
24-7b	81.6	2%	45.20	1.75	16.25	9.18	0.19	5.87	11.60	3.36	1.98	0.59	0.71	9.1	0.318	0.165	1.93	2.7	1145	210
24-7a	81.6	5%	45.49	1.79	16.20	9.18	0.12	5.92	11.75	3.37	1.98	0.55	0.73	8.7	0.299	0.156	1.91	2.7	1175	210
24-41	81.1	4%	44.15	1.84	16.11	10.37	0.18	6.42	11.41	3.11	2.07	0.56	0.71	8.4	0.324	0.157	2.07	2.4	1120	190
24-9	81.5	3%	45.54	1.88	16.77	9.24	0.08	5.85	11.57	3.26	2.05	0.58	0.69	9.4	0.324	0.167	1.95	2.6	1000	185
24-28a	81.3	3%	44.02	2.04	16.26	10.14	0.17	6.31	11.78	3.22	2.01	0.60	0.72	8.7	0.315	0.160	1.97	2.3	1065	180
24-8	81.5	2%	44.30	1.87	16.82	9.36	0.20	5.92	11.60	3.51	2.13	0.59	0.69	9.0	0.324	0.183	1.78	2.2	1075	175
24-29b	75.6	0%	45.56	1.52	17.44	10.30	0.19	4.57	9.57	3.90	1.75	nd	0.55	9.0	nd	nd	nd	2.6	875	175
24-28c	81.3	4%	44.54	2.03	15.94	10.29	0.16	6.46	11.71	3.22	1.92	0.60	0.73	9.0	0.312	0.157	1.99	2.2	1055	175
24-33a	79.7	1%	44.56	1.74	16.98	9.94	0.17	5.59	10.51	3.30	1.87	0.58	0.62	8.0	0.296	0.147	2.02	2.7	565	145
24-22b	81.4	Emb.	48.23	1.82	17.96	10.23	0.23	3.60	8.56	4.87	2.81	0.69	0.48	nd	0.122	0.187	0.65	1.1	250	50
24-15	79.5	Emb.	48.29	1.68	17.62	9.51	0.18	3.77	9.47	4.19	2.81	0.60	0.54	nd	0.162	0.175	0.93	1.1	200	45
24-27b	81.7	Emb.	47.05	1.79	17.60	9.83	0.24	3.95	9.58	4.84	2.53	0.69	0.54	nd	0.198	0.183	1.08	1.2	190	45
24-34b	82.6	Emb.	46.70	1.78	18.19	9.92	0.22	3.77	9.94	4.90	2.41	0.71	0.55	nd	0.191	0.190	1.00	0.4	220	35
24-29a	75.6	3%	48.66	2.09	16.57	10.23	0.26	4.56	8.18	4.78	3.20	0.82	0.49	nd	0.088	0.210	0.42	0.5	220	35
24-22a	81.4	Emb.	50.71	2.07	16.45	10.28	0.18	3.06	7.15	4.94	3.48	0.99	0.43	nd	0.013	0.213	0.06	0.4	200	30
-	-	Matrix	50.09	2.15	15.1	10.79	0.23	3.1	7.19	4.24	3.5	0.94	0.48	nd	0.010	0.240	0.04	0.1	MDL	-
-	-	Matrix	49.77	2.15	15.6	10.55	0.21	3.11	7.08	4.53	3.46	1.04	0.45	nd	0.010	0.230	0.04	0.2	MDL	-
35-30a	81.7	3%	44.78	1.77	15.10	9.95	0.19	6.39	11.61	3.00	1.72	0.52	0.77	8.4	0.289	0.154	1.87	3.2	3145	425
35-30b	81.7	3%	44.83	1.72	15.15	10.11	0.18	6.47	11.61	2.87	1.77	0.52	0.77	8.4	0.294	0.160	1.83	3.1	1475	265
35-16	80.0	3%	45.49	1.64	15.92	9.91	0.17	5.72	11.26	3.09	2.00	0.55	0.71	8.8	0.314	0.162	1.93	2.8	1145	215
35-15	81.2	3%	45.05	1.75	16.32	9.35	0.15	5.79	11.86	3.16	1.88	0.59	0.73	9.3	0.316	0.165	1.92	2.7	1130	210
35-18	76.6	0%	45.21	1.44	17.27	10.47	0.25	5.02	10.56	3.26	1.92	0.54	0.61	8.3	0.334	0.162	2.06	2.7	1100	205
35-10	81.3	0%	45.66	1.75	16.78	8.77	0.14	5.64	11.32	3.47	2.19	0.62	0.68	9.2	0.330	0.159	2.08	2.8	1025	205
35-6	80.0	4%	45.42	1.74	16.12	9.73	0.19	5.64	11.88	3.28	1.86	0.61	0.74	9.4	0.299	0.161	1.86	2.4	1030	195
35-9	81.7	3%	45.09	1.76	15.94	9.53	0.14	6.13	11.53	3.21	2.03	0.61	0.72	8.0	0.308	0.155	1.98	2.2	860	150
35-1	81.5	3%	45.44	1.73	15.87	9.49	0.14	6.04	11.42	3.14	1.99	0.58	0.72	9.1	0.314	0.162	1.94	2.7	515	140
35-31a	74.8	3%	49.26	1.82	17.55	9.50	0.16	4.10	8.61	4.30	2.95	0.63	0.49	nd	0.048	0.213	0.23	0.3	150	25
35-12a	82.3	Emb.	48.74	1.66	18.14	9.44	0.22	3.48	9.09	4.41	3.09	0.88	0.50	nd	0.114	0.200	0.57	0.6	140	25

<sup>a</sup> when more than one melt inclusion has been analysed in a single phenocryst, letters following the number is to distinguish each inclusion or glass embayment.  
<sup>b</sup> Fostertite content of host olivine,  $Fe = [100 \times Mg / (Fe + Mg)]$ ; <sup>c</sup> PEC: extent of post-entrapment olivine crystallisation used to correct the melt inclusion composition. PEC was not applied to glass embayments; <sup>d</sup> all iron calculated as FeO; <sup>e</sup> except for ET02-35 31 and ET02-35 12, CO<sub>2</sub> values are more than 3 times higher than detection limit and thus significant; <sup>f</sup> total pressure of melt entrapment was computed from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> contents using V<sub>OLATILE</sub>CALC program [Newman and Lowenstern, 2002]; emb.: glass embayment; nd.: not determined; MDL: minimum detection limit.

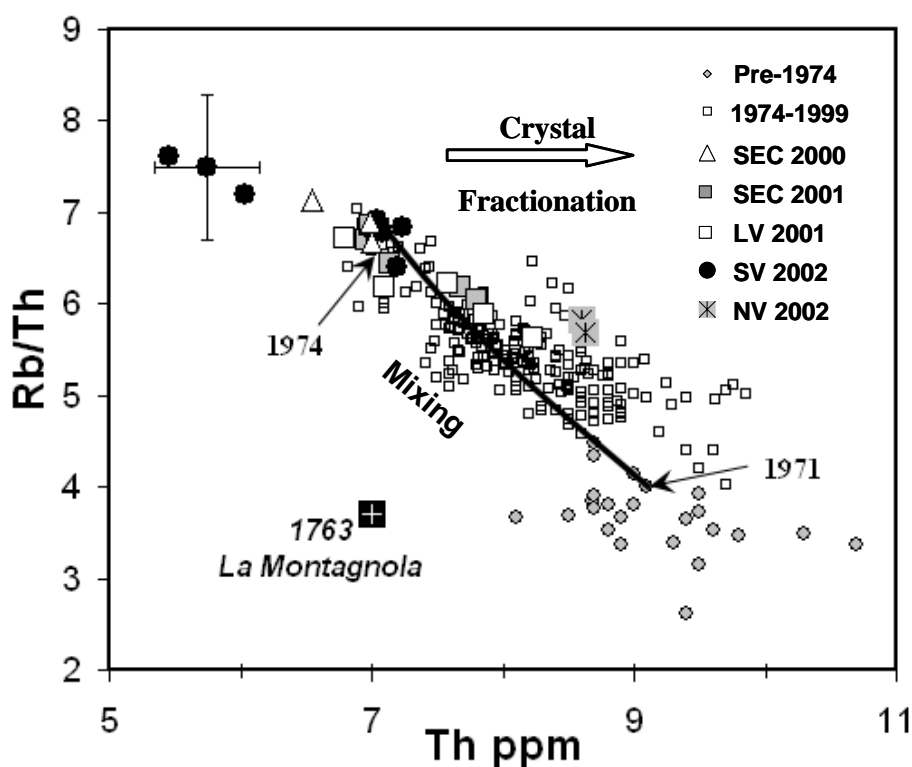
## 5. Discussion

### 5.1. Eruption of the parental alkali-rich end-member of post-1970s Etna lava series

In addition to their unusual explosivity, the 2001 and 2002-2003 flank eruptions of Etna are the first events in the last three centuries to have produced two distinct magma types at the same time. The plagioclase-bearing trachybasalts extruded from the upper vents in 2001 and along the northern flank in 2002 share a very similar chemistry and mineralogy with evolved and partly degassed lavas from the central volcano conduits [Métrich *et al.*, 2004; Andronico *et al.*, 2005; this study]. Their relatively high thorium content and low Rb/Th ratio indicate that these trachybasalts were derived from a shallow crystallising magma that had previously mixed with alkali-poorer magma belonging to the pre-1970s series (Fig. 8). Their simple drainage from the central volcano conduits was demonstrated in 2001 [Métrich *et al.*, 2004; Clocchiatti *et al.*, 2004] and, in 2002, is supported by seismic and geodetic evidence of northward dyke propagation from these conduits during the first days of the eruption [INGV reports, 2002; Aloisi *et al.*, 2003; Monaco *et al.*, 2005].

In contrast, the more primitive, plagioclase-poor trachybasalts erupted through the south vents in 2002-2003 clearly drained a deeper portion of the plumbing system and rose through a separated dyke, despite its extrusion at only ~1.5 km distance from the summit craters. In particular, its unusual lack of plagioclase phenocryst implies its fast ascent from depth with limited pre-eruptive loss of water [Métrich and Rutherford, 1996]. This magma is very similar in its chemistry and mineralogy to that produced through the lower vents of the 2001 eruption (Figs. 3b, c), indicating its derivation from the same parental melt. This chemical similarity even extends to some lapilli and scoriae produced by lava fountains at SEC in May-June 2000 and June-July 2001 (Figs. 3c, d). Following the interpretation of Métrich *et al.* [2004] and as depicted in Figure 8, we conclude that all these products are representative of the new alkali-rich magma that has started to feed Mount Etna since the early 1970s. Over the last three decades, this new magma has gradually mixed with and replaced the former alkali-poorer trachybasalts emplaced in the plumbing system, leading to the extrusion of progressively more basic and alkali-richer lavas (Fig. 8). However, little of it had been directly extruded prior to 2001, and the 2002 flank eruption represents its more voluminous extrusion until now. Furthermore, we demonstrate here

that moderate amounts of a still more primitive component of this magma were extruded during the first phase of the 2002 eruption, and much more discretely on 21 November. This component shares a broadly similar Rb/Th ratio ( $7.4 \pm 0.2$ , Fig. 8) with the main co-erupted trachybasaltic products, but differs from them in its lower Th content (6 ppm). It is the most primitive magma erupted by Mount Etna since 140 years (La Montagnola eruption, 1763; Fig. 8), and may closely represent the parental alkali-rich end-member of the post-1970s Etna lava series.



**Figure 8.** Variations of Rb/Th ratio versus Th in 2002 erupted bulk products [this study; *Clocchiatti et al.*, 2004] compared to pre- and post-1974 Etna lavas. The Figure is adapted from [*Métrich et al.*, 2004], with addition of products from the 2000 and 2001 lava fountains at SEC crater [*Spilliaert*, unpub. data]. Crystal fractionation does not affect the Rb/Th ratio, so simple magma differentiation leads to purely horizontal trends (arrow). The chemical evolution of Mt Etna lavas since 1971 is best accounted for by a gradual mixing between the alkali-rich basaltic end-member (Th ~7 ppm) erupted in 2000-2002 (and, for the first time, in 1974) and the pre-1974 K-poorer trachybasalts (Th ~9.4 ppm) that were previously filling the plumbing system. Rubidium and thorium in 2000-2002 samples were determined with ICP-MS at CRPG (Nancy, France), while with Instrumental Neutron Activation (Lab. Pierre Süe, Saclay) in pre-2000 samples (see [*Métrich et al.*, 2004] and references therein).



## 5.2. Depth of ascent and degassing pattern of the erupted magma

Under the assumption of magma volatile saturation, our data for the dissolved amounts of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in melt inclusions and glass embayments allow us to assess the total fluid pressure ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) at the time of melt entrapment and, therefore, the corresponding depth of magma ascent and degassing. We used the  $V_{\text{OLATILE}}\text{CALC}$  program [Newman and Lowernstern, 2002] to compute these pressures and to model the degassing behaviour of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> during basalt decompression and crystallisation under both open and closed system conditions (Fig. 9). In order to take account of the strong influence of magma composition on the CO<sub>2</sub> solubility, single pressures and isobaric curves were calculated for Etna basalt-trachybasalts whose SiO<sub>2</sub> contents are computed from the  $\Pi$  coefficient defined by Dixon [1997] to be 47 wt % (H<sub>2</sub>O > 2 wt %) and 48 wt % (H<sub>2</sub>O < 2 wt %). Recent experiments however show that a high water content strongly enhances the CO<sub>2</sub> solubility, stabilising carbonate species in basaltic melt at pressure  $\geq 400$  MPa [Botcharnikov *et al.*, 2005]. Because  $V_{\text{OLATILE}}\text{CALC}$  applies to moderately or weakly hydrous basalts in the 0-500 MPa interval, we thus stress that our highest pressure estimates are upper limits.

Melt entrapment depths were calculated from total fluid pressures by considering the different density of lithologies in the crustal basement of Etna [Corsaro and Pompilio, 2004b]. Rock densities of 2500 and 2700 kg m<sup>-3</sup> are respectively representative for the upper 2 km and lower 8 km of the sedimentary basement below sea level. We also considered a uniform rock density of 2800 kg m<sup>-3</sup> that takes into account that Etnean magmas rise through a huge plutonic body extending vertically from 0 to 18 km beneath the volcano [e.g. Laigle *et al.*, 2000; Chiarabba *et al.*, 2000]. In the pressure range from 0 to 400 MPa, these two calculations yield relatively small differences (7 to 20 MPa, or 300 to 800 m in depth).

The results depicted in Figure 9 show that the analysed melt inclusions and glass embayments plot along two main distinct trends, implying different conditions of magma ascent and degassing.

The first trend is depicted by the most primitive inclusions in the most mafic products of the eruption, especially those extruded during powerful lava fountains on 29 October. Most of them were trapped at pressures ranging from ~400 to 200 MPa, indicating the ascent and polybaric entrapment of the primitive basaltic melt from >10 to 5 km depth b.s.l.. In this depth interval, the

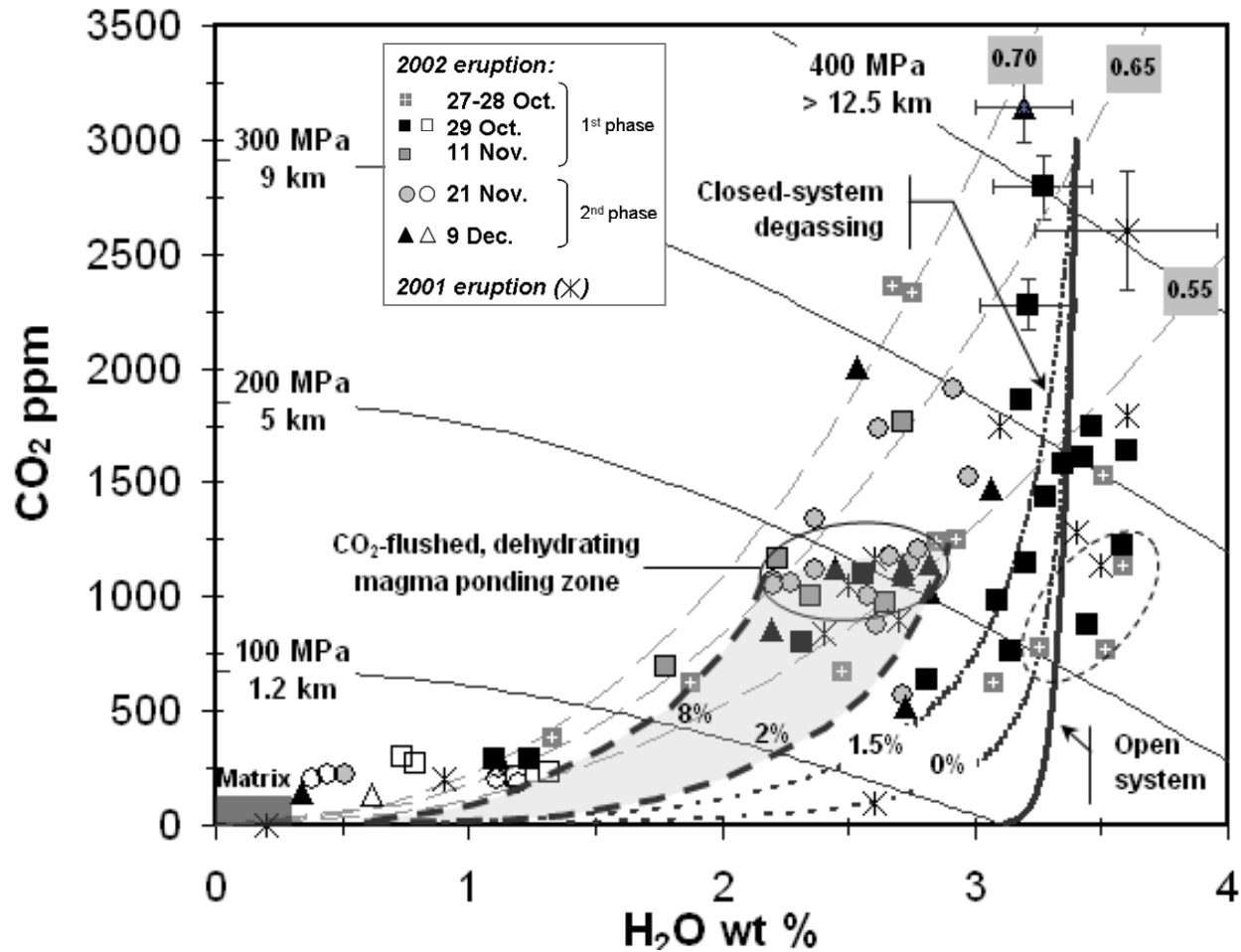


inclusions define a main trend of basalt decompression and degassing during which CO<sub>2</sub> rapidly exsolves, whereas H<sub>2</sub>O remains almost unchanged with respect to its initial average content of 3.4±0.2 wt % (this average value being the most representative taking account of analytical error bars; Fig. 10). Despite its apparent fitting, such a trend can hardly be accounted for by open system degassing, for the following reasons: (i) this process cannot explain the volatile-depleted glass embayments and more evolved inclusions that were trapped at low pressure (~50 MPa) in the same samples, (ii) it is physically incompatible with the fast uprise and violent eruption of the corresponding magma, and (iii) its apparent fit is strongly determined by water-rich inclusions with low CO<sub>2</sub> content which we already showed to have been affected by post-trapping CO<sub>2</sub> diffusion (dashed contour in Fig. 9). Instead, a closed system degassing process, in which the exsolved volatiles remained in contact with the melt, is physically more realistic and better accounts for our data. The two curves labelled 0 and 1.5% in Figure 9 represent closed system degassing of the basalt with zero to 1.5 wt % initial vapour at 400 MPa. The presence of a CO<sub>2</sub>-rich gas phase at that pressure is most likely, given the high original CO<sub>2</sub> content of ~1.5 wt % in Etna primary magma [Allard, 1999] inferred from the time-averaged CO<sub>2</sub>/S ratio in Etna summit plume emissions. For such an original CO<sub>2</sub> content, the equilibrium vapour phase at 400 MPa contains 1.2 wt % CO<sub>2</sub> and 0.26 wt % H<sub>2</sub>O ( $X_{\text{CO}_2} = 0.65$  by mole). Note that this would imply that Etna primary magma may originally contain  $\geq 3.7$  wt % of dissolved water. Closed system decompression of the primitive basalt coexisting with such a vapour phase well explains our data, taking account of the error bars on both H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The ascending magma composed of melt + crystals + 1.5 wt % vapour is computed to have a density of ~2240-1940 kg m<sup>-3</sup> at 1140°C in the range 400-200 MPa, compared to 2650 kg m<sup>-3</sup> for the host sedimentary rocks [Corsaro and Pompilio, 2004b]. It should thus be strongly buoyant and, given its low viscosity (~ 0.9 Pa s for the melt at 1140°C; [Giordano and Dingwell, 2003]), could have risen with a speed high enough to maintain closed system conditions until close to the surface. From V<sub>OLATILE</sub>C<sub>ALC</sub> and the amounts of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O exsolved upon ascent, we compute a total gas volume fraction reaching ~77% at 10 MPa, able to promote magma fragmentation and to sustain the powerful lava fountains and ash emissions that marked the initial phase of the eruption.

The second trend in Figure 9 is principally defined by samples from the second eruptive phase and thus refers to the longest part of the 2002 eruption, even though it also includes a few inclusions from the very beginning (27-28 October) and the end (11 November) of the first phase.

Its prominent feature is a cluster of melt inclusions which are slightly more evolved and poorer in water than the 29 October basalt, and whose trapping occurred within a narrow pressure range from 220 to 170 MPa. This clustering indicates a preferential level of magma ponding and crystallisation at between 6 and 4 km b.s.l., which broadly corresponds to the transition between the flyschoid units underlying the volcano and the Hyblean carbonate platform [Lentini, 1982; Bianchi *et al.*, 1987; Chiarabba *et al.*, 2000]. Pre-eruptive magma ponding at such a level was previously inferred from melt inclusions in the 2001 eruption products [Métrich *et al.*, 2004] and from seismic data [e.g. Murru *et al.*, 1999; Patanè *et al.*, 2003]. Moreover, a depth of  $5 \pm 1$  km matches the lower boundary of the 2002 eruption seismicity [e.g. Aloisi *et al.*, 2004; Gambino *et al.*, 2004].

The observed cluster of inclusions delineates a sub-horizontal “water-depletion” trend where  $H_2O$  decreases from 2.9 to 2.2 wt %, while  $CO_2$  weakly varies from 1140 to 1050 ppm. Such a trend cannot be explained by closed system degassing of the uprising primitive basalt, unless this latter would have coexisted with huge amounts (15 to 20 wt %) of gas at greater depth, which is very unlikely. Secondly, it cannot be accounted for by equilibrium volatile exsolution in the 220-170 MPa interval, since magma dehydration at constant  $CO_2$  would eventually result in a water-dominated gas phase, in contrast with the theoretical equilibrium gas composition indicated by the isopleths in Figure 9 ( $X_{CO_2} = 0.65$  for 2.2 wt %  $H_2O$ ). An alternative process could be a mixing between the water-rich primitive melt and magma that has previously been depleted in water during shallow degassing and then drained back. However, this hypothesis is incompatible with the observed lack of reverse zoning of the olivine crystals, the homogenous composition of their melt inclusions and their high sulphur content, which excludes shallow magma degassing (see section 5.3). Therefore, the only way to generate selective water-depletion in Etna basalt at high pressure and to reconcile these observations is a re-equilibration of the magma with a deeper-derived  $CO_2$ -rich gas phase. Flushing of the magma by deeper-derived  $CO_2$ -rich bubbles ( $X_{CO_2}$  from 0.55 to 0.65) during its ponding and crystallisation at  $5 \pm 1$  km depth b.s.l. can well explain the selective dehydration recorded by the melt inclusions clustering at around 200 MPa. In order to buffer a gas phase with 65 mol % of  $CO_2$  in equilibrium with the melt inclusions, we compute that either 5 wt % of pure  $CO_2$  or  $\geq 8$  wt % of a  $H_2O$ - $CO_2$  mixture with  $\leq 0.85$  mol %  $CO_2$  should have been added to the ponding magma.



**Figure 9.** Evolution of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  contents of melt inclusions (plain symbols), glass embayments (open symbols) and matrix glasses. Isobars, degassing trends and curves of equilibrium between the melt and a vapour phase of fixed composition (isopleths) are calculated at  $1140^\circ\text{C}$  using  $V_{\text{OLATILE}}\text{CALC}$  [Newman and Lowernstern, 2002]. Lithostatic depths (in km b.s.l.) corresponding to isobars are derived from the density of sedimentary layers forming Etna's basement [Corsaro and Pompilio, 2004b]. On each isopleth is indicated the molar fraction of carbon dioxide ( $X_{\text{CO}_2}$ ) in the equilibrium gas phase.

Decompression of the primitive basaltic melt containing  $3.4 \pm 0.2$  wt % dissolved  $\text{H}_2\text{O}$  at  $\sim 400$  MPa is modelled in either open system or closed system with 0 and 1.5 wt % initial gas phase. Most data points for the initial eruption stage (27-29 October) fit with closed system magma degassing with 1.5 wt % initial gas. The few inclusions depleted in  $\text{CO}_2$  after trapping (dashed contour; see Fig.6c) depart from this trend. Most of the erupted magma is represented by the cluster of inclusions trapped at between 220 and 170 MPa. These define a magma ponding zone at  $5 \pm 1$  km b.s.l., affected by deep  $\text{CO}_2$  flushing and consequent variable magma dehydration (plain contour). This latter process can also account for a water-depleted inclusions trapped at pressures of  $\sim 300$  MPa (see text). Finally, melt inclusions and glass embayments trapped between 170 MPa and the surface can only be explained by closed-system ascent and degassing of the magma ponding  $5 \pm 1$  km b.s.l., in presence of between 2 and  $\geq 8$  wt % of gas (grey area). Melt inclusion data for the 2001 flank eruption [Métrich *et al.*, 2004] are shown for comparison.

Deep CO<sub>2</sub> flushing can also account for the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O content of other few inclusions that were entrapped at higher pressures of 300±30 MPa. The corresponding depth of ~9±1 km depth b.s.l. (Fig. 9) coincides with the transition between the Hyblean carbonate series and the underlying crystalline crust [Lentini, 1982; Murru *et al.*, 1999], where another magma ponding zone may exist. Continuous CO<sub>2</sub> flushing of Etna plumbing system is consistent with the high original CO<sub>2</sub> content and early saturation of Etna alkali basalt [Allard *et al.*, 1991], as well as with the huge emissions of magma-derived CO<sub>2</sub> from the volcano, even during quiescent periods [e.g. Allard *et al.*, 1991, 1997]. Early CO<sub>2</sub>-melt separation may thus be a common process on Etna, except in the case of very fast magma uprise that allows closed system ascent of bubble-melt mixtures, such as concluded for the 29 October lava fountains. Moreover, external carbon dioxide could also be added from the heated Hyblean carbonate basement [Allard *et al.*, 1991], enhancing the CO<sub>2</sub>-flushing mechanism. Such a contribution would increase magma dehydration and, as a consequence, would imply a still higher water content in Etna primary magma. Ion microprobe determinations of the D/H isotopic ratio of melt inclusions, currently in progress, should allow us to better quantify the impact of deep CO<sub>2</sub>-flushing upon the H<sub>2</sub>O content of Etna basalts. In addition to this process, we cannot discard that local mixing events between magma blobs or bubbles containing slightly different amounts of water could have contributed to the range in H<sub>2</sub>O exhibited by the inclusion cluster at ~200 MPa.

Finally, magma ascent and degassing between the 6-4 km deep ponding zone and the surface during the eruption is recorded by glass embayments and melt inclusions that were trapped at pressures ranging from 150 down to 50-25 MPa. Closed system magma ascent in presence of between 2 and 8 wt % of gas (grey area; Fig. 9) can account for most of them (Fig. 9). Several inclusions however preserved significantly more CO<sub>2</sub> (≥210 ppm; Table 2) than expected from this evolution. This suggests an even greater amount of CO<sub>2</sub>-rich gas coexisting with the magma at depth, thereby enhancing the idea that deep CO<sub>2</sub> flushing commonly affects the shallow plumbing system of Etna.

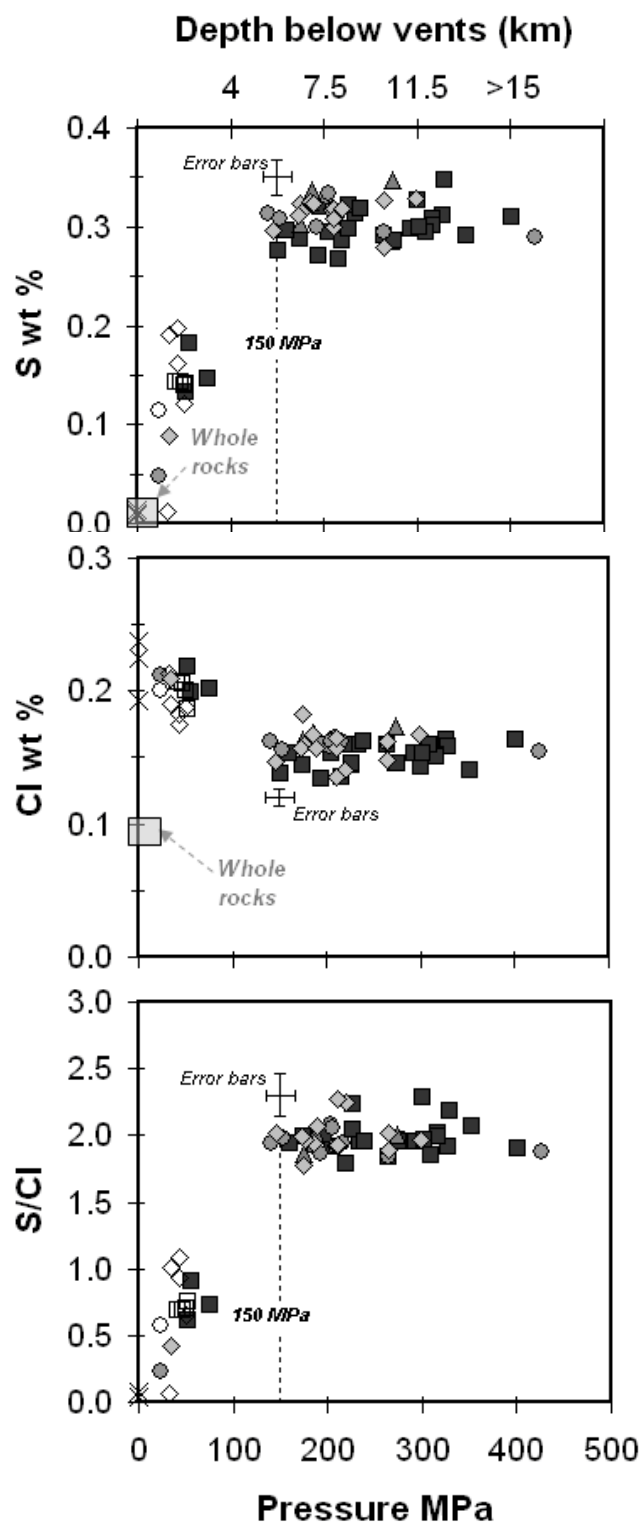
### 5.3. Pressure-related degassing pattern of S and Cl

The pressure-related evolutions of S, Cl and S/Cl ratio in our samples are depicted in Figures 10a-c. Entrapment pressures are inferred from the coexisting H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> contents, as described

above. We observe a broad constancy of both S and Cl contents and S/Cl ratio ( $\sim 2$ ) in melt inclusions until 150 MPa. Note, however, that the slight decrease of the S/K<sub>2</sub>O ratio along with melt evolution in the primitive inclusions (section 4.2.1) suggests a possible onset of minor sulphur exsolution prior to 150 MPa. Therefore, we can just say that little sulphur but no chlorine are exsolved until the magma reaches about 5.5 km depth below the vent or  $\sim 3$  km b.s.l.. This depth is an upper limit since we found no inclusion trapped in the 150-80 MPa interval and because both the S content and S/Cl ratio of the melt are already reduced by a factor of 2 at 80 MPa. The continued decrease of both parameters afterwards (Figs. 10a, c) evidences a main control of sulphur degassing upon the S/Cl evolution. In fact, almost all sulphur, whereas only 40% at most of chlorine are lost at low pressure and upon eruption, as shown by the high residual amounts of Cl in evolved inclusions, glass embayments and matrix glasses (Fig. 10b). Hence, our data clearly demonstrate that: i) sulphur degassing beneath Etna becomes significant only in the upper part of the plumbing system, which is an essential information to interpret SO<sub>2</sub> flux changes at the surface; and ii) as already shown by data for the 2001 eruption [Métrich *et al.*, 2004], sulphur exsolves earlier and much more extensively than chlorine during Etna basalt ascent, in contrast to previous interpretations [e.g. Pennisi and Le Cloarec, 1998; Aiuppa *et al.*, 2002].

In this framework, the gas phase coexisting with the uprising basalt will evolve from a high S/Cl ratio at high pressure ( $\leq 150$  MPa) down to a low ratio at low pressure. Given the initial and residual contents of S and Cl in the trachybasaltic magma that mainly sustained the 2002 eruption (see section 5.4 and Table 3), a S/Cl weight ratio of  $\sim 5$  is expected in the erupting gas phase produced by closed-system bulk degassing, whereas any previous gas-melt separation will result in a higher S/Cl ratio [Burton *et al.*, 2003; Allard *et al.*, 2005; Spilliaert *et al.*, in preparation]. A mean S/Cl weight ratio of 4.5 (range: 3.5-5.5) was actually measured with FTIR spectroscopy during the course of the eruption [Burton *et al.*, 2003; Andronico *et al.*, 2005]. Such a value is typical for syn-eruptive bulk magma degassing and thus supports our interpretation of prevalently closed-system magma ascent and eruption based on CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O data (Fig. 9). Instead, the gradual increase of S/Cl weight ratio from 3.5 to 17 in gases emitted between 18 and 24 November 2002 [Burton *et al.*, 2003; Andronico *et al.*, 2005] implies a gas/melt separation occurring at increasing depth in the feeder dyke in that interval. Therefore, even though the magma erupted dominantly

under closed system conditions, these latter data indicate temporary transitions to open system degassing.



**Figure 10.** Pressure-related evolutions of S (a), Cl (b) contents and S/Cl ratio (c) in melt inclusions and matrix glasses from the 2002 eruption. Entrapment pressures and depths are inferred from the dissolved  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  contents (Table 2 and text). Symbols as in Figure 4.

#### 5.4. Volatile budget of the 2002-2003 eruption

Knowing the respective amounts of volatiles and magma produced by the 2002-2003 eruption can provide additional constraints upon its dynamics and origin. COSPEC measurements indicate a cumulated bulk SO<sub>2</sub> output of  $\sim 8.6 \times 10^8$  kg from the volcano during the 94 days of the eruption [Caltabiano *et al.*, *INGV web site report*, 08/02/2003; Caltabiano *et al.*, 2003], which is equivalent to  $\sim 6\%$  of the annual yield by global volcanism [Andres and Kasgnoc, 1998]. This bulk SO<sub>2</sub> output includes emissions from the south eruptive vents, but also from the summit craters and, to a lesser extent, the short-lived eruption on the North flank [Caltabiano *et al.*, 2003].

Our results allow us to compute the quantities of SO<sub>2</sub> and other volatiles that were produced by the trachybasaltic magma dominantly erupted from the south vents and then to compare these quantities with COSPEC data. The degassed mass fraction of each volatile species is given by the difference between its dissolved content in the primitive melt inclusions representative of this magma that was ponding at about 200 MPa and its residual content in the most degassed matrix glasses, corrected for crystallisation. The mean increase of potassium from 2.0 wt % in primitive inclusions representative of the erupted magma to about 3.6 wt % in the matrix glasses points to 44% bulk crystallisation of the melt, as both phenocrysts and microlites, during ascent and eruption. The primitive inclusions provide accurate figures for the pre-eruption content of H<sub>2</sub>O, S and Cl, but not for CO<sub>2</sub> which starts to exsolve at much greater depth (Fig. 9). Following the same reasoning as in section 5.2, we thus considered  $\sim 1.5$  wt % CO<sub>2</sub> in the undegassed magma [Allard, 1999]. The results are given in Table 3.

Syn-eruptive degassing of magma extruded through the south vents could have released  $5.2 \times 10^9$  kg of gas, including  $2.8 \times 10^9$  kg of H<sub>2</sub>O,  $1.7 \times 10^9$  kg of CO<sub>2</sub>,  $6.9 \times 10^8$  kg of SO<sub>2</sub> and  $7.4 \times 10^7$  kg of HCl. We find that the computed budget for SO<sub>2</sub> represents 80% of the COSPEC-derived total emissions. This is fairly consistent with the proportion occasionally measured with COSPEC when the south eruptive emissions could be distinguished from the summit plume [Caltabiano *et al.*, 2003]. If, moreover, one considers the uncertainties on both the erupted solid volumes ( $\pm 50\%$  [Andronico *et al.*, 2005]) and COSPEC data ( $\pm 20\text{-}25\%$ ), both numbers are found to be very close. This implies little or no excess release of sulphur dioxide during the eruption. Therefore, we can conclude that i) there was no detectable SO<sub>2</sub> accumulation in the shallow ( $\leq 3$  km depth b.s.l.,



section 5.3) plumbing system prior to the eruption, even though the SO<sub>2</sub> discharge from Etna was strongly reduced since the 2001 eruption [Caltabiano *et al.*, 2003], and ii) SO<sub>2</sub> emissions from the south vents were essentially supplied by syn-eruptive bulk degassing of the extruded magma, in agreement with our interpretation of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O data (Fig. 9).

**Table 3.** Gas yield from the trachybasaltic magma erupted at the 2002-2003 South vents

	<b>Volcanics</b> m <sup>3</sup>	<b>Magma</b> kg DRE <sup>\$</sup>	<b>H<sub>2</sub>O</b> kg	<b>CO<sub>2</sub></b> kg	<b>SO<sub>2</sub></b> <sup>#</sup> kg	<b>HCl</b> kg
Initial content/kg magma			2.6×10 <sup>-2</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	6.3×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>
Residual content/kg magma			2.0×10 <sup>-3</sup>	5.0×10 <sup>-5</sup>	1.0×10 <sup>-4</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>
Degassed mass fraction <sup>#</sup>			2.5 ×10 <sup>-2</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	6.3×10 <sup>-3</sup>	7.0×10 <sup>-4</sup>
Lava flows	2×10 <sup>7</sup>	4.2×10 <sup>10</sup>	1.1×10 <sup>9</sup>	6.4×10 <sup>8</sup>	2.6×10 <sup>8</sup>	2.8×10 <sup>7</sup>
Tephra	4×10 <sup>7</sup>	5.3×10 <sup>10</sup>	1.3×10 <sup>9</sup>	7.9×10 <sup>8</sup>	3.3×10 <sup>8</sup>	3.5×10 <sup>7</sup>
Pyroclastic cones	1×10 <sup>7</sup>	1.6×10 <sup>10</sup>	4.0×10 <sup>8</sup>	2.4×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>8</sup>	1.1×10 <sup>7</sup>
Total		1.1×10 <sup>11</sup>	2.8×10 <sup>9</sup>	1.7×10 <sup>9</sup>	6.9×10 <sup>8</sup>	7.4×10 <sup>7</sup>

<sup>\$</sup> Dense rock equivalent (DRE) magma amounts derived from erupted volumes corrected for their mean vesicularity (lava flows: 20%; pyroclastites: ~45%) and a solidified basalt density of 2650 kg m<sup>-3</sup>. Lava flow and tephra volumes from [Andronico *et al.*, 2005], volumes of 2750 and 2800 m pyroclastic cones estimated in this study; <sup>#</sup> The degassed fraction of each volatile from the dominantly erupted trachybasaltic magma is the difference between its pre-eruption and residual content, taking account of 44% crystallisation of residual glasses (K<sub>2</sub>O increase from ~2.0 to 3.6 wt %; see text). SO<sub>2</sub> contents in magma are elemental S contents multiplied by the SO<sub>2</sub>/S molar weight ratio.

### 5.5. Triggering mechanism of the 2002-2003 flank eruption

As previously mentioned, two opposite triggering mechanisms have been advocated for the 2002-2003 eruption on basis of geophysical and volcanological observations. Acocella *et al.* [2003] and Neri *et al.* [2005] proposed that the eruption resulted from magma depressurisation as a consequence of eastward flank slip of the volcano, whose evidence includes seismic swarms and ground deformations that occurred since 22 September 2002 along the Pernicana transcurrent fault and on the lower eastern flank of the volcano. In contrast, based on seismic data, Aloisi *et al.* [2003] and Gambino *et al.* [2004] link the eruption to an early intrusion of deep (≥ 10 km b.s.l.) magma that overpressurised the shallow plumbing system and subsequently triggered dyke



fracturing and fast magma ascent. The strains caused by this overpressure would have been released away from the summit region, as already observed in other flank eruptions [Bonaccorso, 2001], promoting ground movements along the WNW-SSE, NE-SW and Pernicana fault systems, but also fracturing of the central conduits and northward dyke propagation.

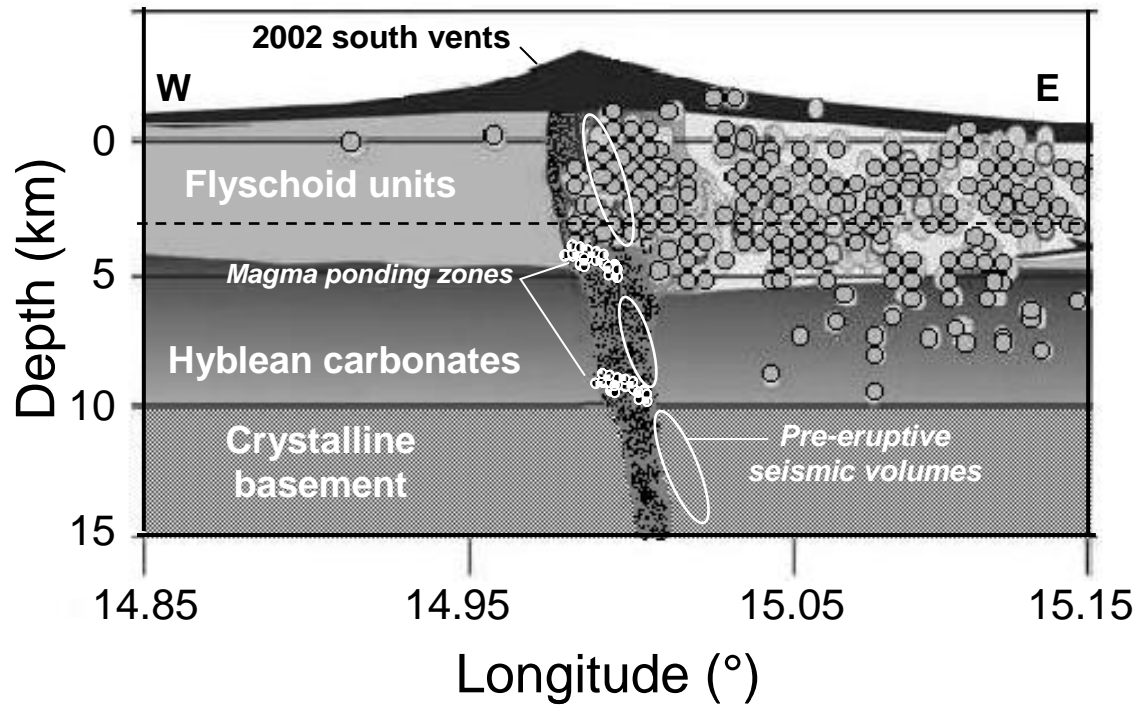
Our results for the products erupted at the south vents provide further constraints upon the triggering mechanism of the 2002-2003 eruption, especially when considering both its similarities and differences with respect to the precedent 2001 flank eruption. Several lines of evidence demonstrate a close genetic relationship between the two events: i) their successive occurrence within a short time span and in the same area, ii) the comparable chemistry and mineralogy of their alkali-rich bulk trachybasalts, which in addition carried out uncommon quartz arenite crustal xenoliths, and iii) the comparable depths of pre-eruptive ponding of their magma. All these aspects actually suggest that the 2002 eruption can be considered a second, longer stage of the 2001 event.

However, the two eruptions also differed in some aspects. First, the magma erupted in 2002 could rise through fractures already opened in 2001 [Acocella and Neri, 2003], which were seen to enlarge three weeks before the eruption onset (unpublished observations by P. Allard and D. Andronico, 2002). This explains the much shorter pre-eruptive seismic crisis (3-4 hours) in 2002 than in 2001 (4 days), but also the lack of olivine xenocrysts mechanically extracted from the volcanic pile in the 2002 products, whereas these latter were abundant in 2001 [Métrich *et al.*, 2004]. There was a minimal erosion of opened conduit walls during magma ascent in 2002, whereas in 2001 the dyke intrusion had to force its path across the volcano south flank. Secondly, the 2002 eruption produced an even more primitive alkali-rich magma than the 2001 event which, furthermore, was principally extruded during the initial phase. Rather, the most primitive terms in 2001 were produced during the final stages of fountaining and Strombolian activity.

It has been shown that the 2001 eruption was triggered by overpressuring of the shallow plumbing system of Etna in response to a deep magma injection in the previous months [e.g., Patanè *et al.*, 2003; Acocella and Neri, 2003; Métrich *et al.*, 2004]. Magma overpressuring prior to the 2002 eruption is also supported by the following features. First, geophysical data, in particular the intense swarm of micro-seismicity (from 16 to 0 km) that was recorded two months prior to the eruption [Gambino *et al.*, 2004], provided evidence of a precursory deep magma input. Note that the observed gaps between the seismogenic volumes activated at that time (Fig.

11) coincide fairly well with the depths of ascent of the primitive basaltic magma ( $\geq 10$  km b.s.l.) and the bulk trachybasalt (6-4 km b.s.l.) constrained by our melt inclusion data. These depths also match two main transitions between geological units in the crustal basement, where magmas may temporarily reside and crystallise due to neutral buoyancy (Fig. 11). Secondly, the fast (closed system) uprise and extrusion of the most primitive magma from  $\geq 10$  km depth at the beginning of the 2002 eruption can hardly result from simple decompression of the shallow plumbing system. Instead, it points to a deep magma pulse that, for still unknown geometric reasons (separated drain?), could reach the surface without interacting directly with the slightly more evolved magma body that was emplaced at ca. 5 km depth b.s.l. and subsequently drained out. Hence, magma overpressure was likely the main triggering mechanism of the 2002 eruption, even though its sudden onset was facilitated by already opened fractures and eastward flank spreading consecutive to dyke intrusion in 2001 [Neri *et al.*, 2005]. The decompression associated with these ground deformations could help explain the four times longer duration of the 2002 eruption compared to the 2001 one. Therefore, it is reasonable to conclude that this eruption resulted from a subtle interplay between magma overpressuring and structural depressurisation of the shallow plumbing system.

Finally, the uncommon quartz arenite xenoliths present in both 2001 and 2002 south vent lavas provide evidence of mechanical interactions of the uprising magma with the crustal basement. It was suggested [Monaco *et al.*, 2005] that these crustal xenoliths were derived from a sedimentary unit underlying the Hyblean carbonate platform at about 8-10 km depth b.s.l.. Instead, these rocks are strongly similar to the quartz arenite sequences of the Monte Soro flyschoid series that overly the Hyblean carbonates at  $\leq 3-4$  km depth beneath the volcano [Michaud, 1991]. Moreover, most of them preserved a fresh, unmetamorphosed aspect that demonstrates their short-lived interaction with the uprising magma. Therefore we rather suggest that these crustal xenoliths were mechanically extracted from shallower sedimentary horizons crossed by the erupted magma.



**Figure 11.** 2D-schematic representation of Mt Etna plumbing system showing the two magma ponding zones inferred from our crystal melt inclusion data for the 2002 eruption and their relationships with: i) pre-eruptive (31 August – 03 September 2002) microseismic activity (white contours; [Gambino *et al.*, 2004]), ii) 0-5 km deep syn-eruptive seismicity linked to northeastward dyke propagation during the eruption (grey circles; [Neri *et al.*, 2005]) and iii) the stratigraphy of the crustal basement (modified from [Neri *et al.*, 2005], with additions from other sources [Lentini, 1982; Chiarabba *et al.*, 2000]). The dashed line marks the possible shallower limit of the transition between the flyschoid series (Maghrebian-Appenninic chain) and the Mesozoic Hyblean carbonates [Chiarabba *et al.*, 2000]. Also drawn schematically is the wide, high-density plutonic body (marbled area) that extends from 0 to 18 km b.s.l. beneath the volcano [Laigle *et al.*, 2000; Chiarabba *et al.*, 2000], around which most earthquakes are distributed [Patanè *et al.*, 2003]. Note the fairly good depth correspondence between the inferred magma ponding zones and the gaps between the seismogenic volumes that were activated at -15 to +1 km depth just 2 months before the eruption. These volumes define the main pathway for magma ascent beneath Etna, along a ~N-S plane dipping eastward with approximate angle of 70° [Gambino *et al.*, 2004].

## 6. Conclusions

The 2002-2003 flank eruption of Mt Etna constitutes the most explosive and longest eruptive phase culminating a 6 years period of intense summit activity initiated in mid-1995. The basalt produced by this eruption was the most primitive ( $\text{MgO} > 7\text{wt } \%$ ) on Etna since  $\sim 140$  years and probably represents the parental end-member responsible for the alkali enrichment observed in Etna lavas since 1974. This magma was very rich in volatiles, with an average dissolved  $\text{H}_2\text{O}$  content of  $3.4 \pm 0.2 \text{ wt } \%$ . It rose under closed system conditions from at least  $\sim 10 \text{ km b.s.l.}$  until the surface, where it sustained powerful lava fountains during the initial stage of the eruption. Its sudden extrusion likely resulted from overpressuring of the shallow plumbing system several weeks before the eruption, but was facilitated by fractures already opened in 2001 and by ongoing eastward flank sliding of the volcano.

Most of the lavas subsequently extruded were however derived from larger volumes of slightly more evolved, trachybasaltic magma ( $\text{MgO} \sim 6 \text{ wt } \%$ ) formed by crystal fractionation of the primitive basalt during temporary ponding at 6-4 km b.s.l.. Such a source depth of the erupted magma is coherent with pre-eruptive seismic data. This magma was flushed by a deeper-derived  $\text{CO}_2$ -rich gas phase that promoted its partial dehydration during pre-eruptive ponding. The same process is suggested by inclusions that were trapped at greater depth of  $\sim 9 \text{ km b.s.l.}$ , where another magma ponding zone may occur. We thus conclude that magma dehydration driven by  $\text{CO}_2$ -rich bubble fluxing may be a common process on Mt Etna. This is an important and relatively new observation that may apply to other alkali basaltic volcanoes fed by  $\text{CO}_2$ -rich magmas.

Finally, the volatile budget of the eruption, computed from the volumes of erupted magma and the amount of dissolved volatiles, shows no or limited excess sulphur degassing. This implies no pre-eruptive  $\text{SO}_2$  accumulation and a prevalently closed system bulk degassing process. We show indeed that sulphur exsolution from Etna basalt becomes significant at only low pressure  $\leq 150 \text{ MPa}$ , when magma reaches the shallow plumbing system ( $\leq 3 \text{ km b.s.l.}$ ). This information places important constraints on the interpretation of the variations of both  $\text{SO}_2$  flux and S/Cl ratio monitored in Etna gas emissions.

## Acknowledgments

We thank O. Belhadj for her help in preparing the samples, C. Sanchez-Garrido for her contribution to some analytical work and the nuclear microprobe team (Lab. Pierre Sue) for their assistance during experiments. Fruitful discussions with our colleagues in INGV-Catania are acknowledged. Rock sampling benefited from occasional helicopter assistance of the Italian Civil Defense. Two anonymous reviewers provided perceptive and insightful reviews that greatly contributed to the quality of this work.

## References

- Acocella, V., and M. Neri (2003), What makes flanks eruptions? The 2001 Etna eruption and its possible triggering mechanisms, *Bull. Volcanol.*, **65**, 517-529, doi:10.1007/s00445-003-0280-3.
- Acocella, V., B. Behncke, M. Neri, and S. D'Amico (2003), Link between major flank slip and 2002-2003 eruption at Mt. Etna (Italy), *Geophys. Res. Lett.*, **30** (24), 2286, doi:10.1029/2003gl018642.
- Aiuppa, A., C. Federico, A. Paonita, G. Pecoraino, and M. Valenza (2002), S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: The 2001 eruption of Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.*, **29** (11), 1559, doi:10.1029/2002gl015032.
- Allard, P. (1997), Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2219-2222, doi:10.1029/97gl02101.
- Allard, P. (1999), Mitigation of Volcanic Risks by Remote Sensing, *Final Report, ENV4-CT96-288*, 55 pp., MVRRS CEE Research Contract.
- Allard, P., M. Burton, and F. Muré (2005), Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas, *Nature*, **433**, 407-410, doi:10.1038/nature03246.
- Allard, P., J. Carbonnelle, D. Dajlevic, J.C. Le Bronec, P. Morel, J.M. Maurenas, M.C. Robe, R. Faivre-Pierret, J.C. Sabroux, and P. Zettwoog (1991), Eruptive and diffuse emissions of carbon dioxide from Etna volcano, *Nature*, **351**, 387-391.

- Aloisi, M., A. Bonaccorso, S. Gambino, M. Mattia, and G. Puglisi (2003), Etna 2002 eruption imaged from continuous tilt and GPS data, *Geophys. Res. Lett.*, **30** (23), 2214, doi:10.1029/2003gl018896.
- Alparone, S., D. Andronico, S. Giammanco, and L. Lodato (2004), A multidisciplinary approach to detect active pathways for magma migration and eruption at Mt. Etna (Sicily, Italy) before the 2001 and 2002–2003 eruptions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **136** (1-2), 121-140, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.05.014.
- Anderson, A.T. (1974), Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans, *Amer. Bull. Geol. Soc.*, **85**, 1485-1492, doi: 10.1130/0016-7606(1974)85<1485:csawim>2.0.co;2.
- Andres, R.J., and A.D. Kasgnoc (1998), A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, **103** (D19), 25,251-25,262, doi:10.1029/98jd02091.
- Andronico, D., S. Branca, S. Calvari, M. Burton, T. Caltabiano, R.A. Corsaro, P. Del Carlo, G. Garfi, L. Lodato, L. Miraglia, F. Muré, M. Neri, E. Pecora, M. Pompilio, G. Salerno, and L. Spampinato (2005), A multi-disciplinary study of the 2002-03 Etna eruption: insights into a complex plumbing system, *Bull. Volcanol.*, **67**, 314-330, doi:10.1007/s00445-004-0372-8.
- Barberi, F., L. Civetta, P. Gasparini, F. Innocenti, R. Scandone, and L. Villari (1974), Evolution of a section of the Africa- Europe plate boundary: paleomagnetic and volcanological evidence from Sicily, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **22**, 123-132, doi:10.1016/0012-821x(74)90072-7.
- Behncke, B., and M. Neri (2003), The July-August 2001 eruption of Mt Etna (Sicily), *Bull. Volcanol.*, **65**, 461-476, doi:10.1007/s00445-003-0274-1.
- Bianchi, F., S. Carbone, M. Grasso, G. Invernizzi, F. Lentini, G. Longaretti, S. Merlini, and F. Mostardini (1987), Sicilia orientale: profilo geologico Nebrodi-Iblei, *Mem. Soc. Geol. It.*, **38**, 429-458.
- Bonaccorso, A. (2001), Mt Etna volcano: modelling of ground deformation patterns of recent eruptions and considerations on the associated precursors, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **109**, 99-108, doi:10.1016/s0377-0273(00)00306-1.
- Bonaccorso, A., and P.M. Davis (2004), Modeling of ground deformation associated with recent lateral eruptions: mechanics of magma ascent and intermediate storage at Mt. Etna, in *Mt. Etna: Volcano Laboratory*, edited by B. Calvari, Coltelli, Del Negro, Falsaperla, pp. 293-320, AGU (Geophysical monograph series).

- Botcharnikov, R., M. Freise, F. Holtz, and H. Berhens (2005), Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models, *Ann. Geophys.*, *in press*.
- Burton, M., P. Allard, F. Murè, and C. Oppenheimer (2003), FTIR Remote Sensing of Fractional Magma Degassing at Mt. Etna, Sicily, *Geological Society Special Publications*, *213*, 281-293.
- Burton, M., F. Mure, G. Sawyer, and P. Allard (2003), FTIR measurements of the 2002/2003 flank eruption of Mt. Etna, *AGU-EGS-EGU Assembly*, Nice, 6-11 avril 2003.
- Caltabiano, T., M. Burton, S. Giammanco, P. Allard, N. Bruno, F. Murè, and R. Romano (2004), Volcanic Gas Emission From the Summit Craters and Flanks of Mt. Etna, 1987-2000, in *Mt. Etna: Volcano Laboratory*, edited by B. Calvari, Coltelli, Del Negro, Falsaperla, pp. 111-128, AGU (Geophysical monograph series).
- Caltabiano, T., R. Romano, and G. Budetta (1994), SO<sub>2</sub> flux measurements at Mount Etna, Sicily, *J. Geophys. Res.*, *99* (D6), 12809-12819.
- Caltabiano, T., G.G. Salerno, N. Bruno, and V. Longo (2003), Mt. Etna SO<sub>2</sub> emissions during the 2002-2003 eruption, *AGU-EGS-EGU Assembly*, Nice, 6-11 avril 2003.
- Calvari, S., M. Neri, and H. Pinkerton (2003), Effusion rate estimations during the 1999 summit eruption on Mount Etna, and growth of two distinct lava flow fields, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *119* (1-4), 107-123, doi:10.1016/s0377-0273(02)00308-6.
- Chiarabba, C., A. Amato, E. Boschi, and F. Barberi (2000), Recent seismicity and tomographic modelling of the Mt Etna plumbing system, *J. Geophys. Res.*, *105* (B5), 10,923-10,938.
- Clocchiatti, R., M. Condomines, N. Guénot, and J.-C. Tanguy (2004), Magma changes at Mount Etna: the 2001 and 2002–2003 eruptions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *226*, 397-414, doi:10.1016/j.epsl.2004.07.039.
- Clocchiatti, R., J.L. Joron, and M. Treuil (1988), The role of selective alkali contamination in the evolution of recent historic lavas of Mt. Etna, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *34*, 241-249, doi:10.1016/0377-0273(88)90036-4.
- Clocchiatti, R., J. Weisz, M. Mosbah, and J.C. Tanguy (1992), Coexistence de verre alcalins et tholeitiques saturés en CO<sub>2</sub> dans les olivines d'Ici Castello (Etna, Sicile, Italie). Arguments en faveur d'un manteau anormal et d'un réservoir profond, *Acta Vulcanol.*, *2*, 161-173.



- Condomines, M., J.C. Tanguy, and V. Michaud (1995), Magma dynamics at Mt Etna: Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *132*, 25-41, doi:10.1016/0012-821x(95)00052-e.
- Corsaro, R.A., and M. Pompilio (2004a), Dynamics of magmas at Mount Etna, in *Mt. Etna: Volcano Laboratory*, edited by B. Calvari, Coltelli, Del Negro, Falsaperla, pp. 91-110, AGU (Geophysical monograph series).
- Corsaro, R.A., and M. Pompilio (2004b), Buoyancy-controlled eruption of magmas at Mt Etna, *Terra Nova*, *16* (1), 16-22, doi:10.1046/j.1365-3121.2003.00520.x.
- Dixon, J.E. (1997), Degassing of alkalic basalts, *Am. Mineral.*, *82*, 368-378.
- Gambino, S., A. Mostaccio, D. Patanè, L. Scarfi, and A. Ursino (2004), High precision locations of the microseismicity preceding the 2002-2003 Mt. Etna eruption, *Geophys. Res. Lett.*, *31* (18), L18604, doi:10.1029/2004gl020499.
- Ghiorso, M.S., and R.O. Sack (1995), Chemical transfer in Magmatic Processes IV, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *119* (2-3), 197-212, doi:10.1007/s004100050036.
- Giordano, D., and D.B. Dingwell (2003), Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions, *Bul. Volc.*, *65*, 8-14, doi:10.1007/s00445-002-0233-2.
- Gvirtzamn, Z., and A. Nur (1999), The formation of Mount Etna as a consequence of the slab rollback, *Nature*, *401*, 782-785, doi:10.1038/44555.
- Laigle, M., A. Hirn, M. Sapin, J.C. Lépine, J. Diaz, J. Gallart, and R. Nicolich (2000), Mount Etna dense array local earthquake P and S tomography and implications for volcanic plumbing, *J. Geophys. Res.*, *105* (B9), 21633-21646.
- Lentini, F. (1982), The geology of the Mt. Etna basement, *Mem. Soc. Geol. It.*, *23*, 7-25.
- Métrich, N. (1990), Chlorine and fluorine in tholeiitic and alkaline lavas of Etna (Sicily), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *40*, 133-148, doi:10.1016/0377-0273(90)90117-x.
- Métrich, N., P. Allard, N. Spilliaert, D. Andronico, and M. Burton (2004), 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *228*, 1-17, doi:10.1016/j.epsl.2004.09.036.
- Métrich, N., A. Bertagnini, P. Landi, and M. Rosi (2001), Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy), *J. Petrol.*, *42*, 1471-1490, doi:10.1093/petrology/42.8.1471.



- Métrich, N., and R. Clocchiatti (1989), Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkaline magmas of Etna, *Bull. Volcanol.*, *51*, 185-198.
- Métrich, N., and R. Clocchiatti (1996), Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*, 4151-4160, doi:10.1016/s0016-7037(96)00229-3.
- Métrich, N., R. Clocchiatti, M. Mosbah, and M. Chaussidon (1993), The 1989-90 activity of Etna. Magma mingling and ascent of a H<sub>2</sub>O-Cl-S rich basalt. Evidence from the melt inclusions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *59*, 131-144, doi:10.1016/0377-0273(93)90082-3.
- Métrich, N., and M.J. Rutherford (1998), Low pressure crystallization paths of H<sub>2</sub>O-saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: Implications for open-system degassing volcanoes, *Geochimica Cosmochimica Acta*, *62*, 1195-1205, doi:10.1016/S0016-7037(98)00048-9.
- Michaud V., (1991), L'enrichissement sélectif en K, Rb et Cs des laves récentes de l'Etna: rôle des fluides du système phréatique dans l'interaction magma-encaissant sédimentaire et implications sur les dynamismes éruptifs. PhD Thesis, Univ. Orsay, France pp 1-554.
- Monaco, C., S. Catalano, O. Cocina, G. De Guidi, C. Ferlito, S. Gresta, C. Musumeci, and L. Tortorici (2005), Tectonic control on the eruptive dynamics at Mt. Etna Volcano (Sicily) during the 2001 and 2002–2003 eruptions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *144*, 211-233, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.11.024.
- Murru, M., C. Montuori, M. Wyss, and E. Privitera (1999), The locations of magma chambers at Mt Etna, Italy, mapped by b-values, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 2553-2556.
- Neri, M., V. Acocella, and B. Behncke (2004), The role of the Pernicana Fault System in the spreading of Mt. Etna (Italy) during the 2002-2003 eruption, *Bul. Volc.*, *66* (5), 417-430, doi: 10.1007/s00445-003-0322-x.
- Neri, M., V. Acocella, B. Behncke, V. Maiolino, A. Ursino, and R. Velardita (2005), Contrasting triggering mechanisms of the 2001 and 2002–2003 eruptions of Mount Etna (Italy), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *In press*, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.11.025.
- Newman, S., and J.B. Lowenstern (2002), V<sub>OLATILE</sub>C<sub>ALC</sub>: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic Excel, *Comput. Geosci.*, *28* (5), 597-604, doi:10.1016/s0098-3004(01)00081-4.
- Patanè, D., P. De Gori, C. Chiarabba, and A. Bonaccorso (2003), Magma ascent and the pressurization of Mount Etna's volcanic system, *Science*, *299*, 2061-2063, doi:10.1126/Science.1080653.

- Pennisi, M., and M.-F. Le Cloarec (1998), Variations of Cl, F, and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995, *J. Geophys. Res.*, **103** (B3), 5061.
- Pompilio, M., and M. Rutherford (2002), Conditions and magma dynamics of recent amphibole-bearing Etna basalt, *AGU Fall meeting EOS Trans.*, **83**, V61–V1354.
- Roedder, E. (1984), *Fluid Inclusions*, 646 pp., Mineralogical society of America, Chelsea, Michigan.
- Rust, A.C., K.V. Cashman, and P.J. Wallace (2004), Magma degassing buffered by vapor flow through brecciated conduit margins, *Geology*, **32** (4), 349–352, doi:10.1130/g20388.1.
- Schiano, P., R. Clocchiatti, L. Ottolini, and T. Busà (2001), Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source, *nature*, **412**, 900-904, doi:10.1038/35091056.
- Sobolev, A. (1996), Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology*, **4**, 228-239.
- Sobolev, A., and M. Chaussidon (1996), H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-oceanic ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **137**, 45-55, doi:10.1016/0012-821x(95)00203-o.
- Tanguy, J.C., M. Condomines, and G. Kieffer (1997), Evolution of the Mount Etna magma: Constraints on the present feeding system and eruptive mechanism, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **75**, 221-250, doi:10.1016/s0377-0273(96)00065-0.
- Tonarini, S., P. Armienti, M. D'Orazio, and F. Innocenti (2001), Subduction-like fluids in the genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 471-483, doi:10.1016/s0012-821x(01)00487-3.
- Trouslard, P. (1995), *PYROLE: Un logiciel au service des analyses par faisceau d'ions*, CEA-R-5703, 29 pp., CEA.



# **Activité de fontaines de lave sommitales**



### III-3. L'activité de fontaines de lave au Cratère Sud-Est en 2000

Les fontaines de lave sont des manifestations éruptives caractéristiques des volcans hawaïens [e.g. Wilson and Head, 1987], mais ont également été observées sur d'autres volcans basaltiques, dont l'Etna. Jamais auparavant, cependant, n'avait été observée et étudiée à l'Etna une série de fontaines de lave comparable à celle de l'éruption du Pu'u'o (Kilauea) en 1983-1985.

Entre le 26 janvier et le 24 juin 2000, le cratère sommital Sud-Est a produit 64 épisodes éruptifs périodiques, culminant en fontaines de lave de 80 à 800 m de hauteur, ce qui constitue une séquence exceptionnelle dans l'histoire du volcan. Ces événements remarquablement reproductibles, dont la périodicité a évolué de quelques heures à quelques jours, ont offert une rare opportunité d'approfondir notre compréhension des processus à l'origine des fontaines de lave sur un volcan alimenté par des basaltes alcalins riches en eau et autres constituants volatils.

La séquence de fontaines de lave en janvier-juin 2000 a été enregistrée par le réseau local de surveillance géophysique et vidéo [Alparone et al., 2003]. Ses produits solides (pyroclastites, coulées de lave) ont été échantillonnés, cartographiés et analysés [Allard et al., 2003 et en préparation]. De plus, la composition des gaz propulsant la 63ème fontaine de lave (14 juin 2000) a pu être déterminée à distance par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en parcours ouvert (OP-FTIR ; [Allard et al., 2005]). Ainsi, il existe une intéressante base de données pour cerner les processus de dégazage magmatique qui ont contrôlé ces manifestations paroxysmales périodiques.

Notre apport, dans le cadre de cette thèse, a été d'étudier la composition chimique et le contenu en volatils dissous des inclusions vitreuses piégées dans les olivines des pyroclastites (scories, bombes et lapilli grossiers). Trois fontaines, parmi les plus puissantes, ont été étudiées : 16 avril, 15 mai et 1er juin. Les deux premières ont émis le magma le plus primitif de la séquence. La troisième témoigne de l'évolution dynamique et magmatologique qui a caractérisé la fin de la séquence au cours du mois de juin 2000 [Allard et al., 2003]. Nos résultats apportent des contraintes nouvelles sur les profondeurs de stockage pré-éruptif du magma et ses conditions de remontée et dégazage au cours du temps. Reliés aux autres données, notamment à la

composition des gaz magmatiques émis [Allard et al., 2005], ils permettent de bien caractériser le mécanisme à l'origine de ces fontaines périodiques [Allard et al., en préparation].

### III-3-1. Description de la séquence éruptive

Les 64 fontaines de lave au Cratère Sud-Est en janvier-juin 2000 ont été précédées par une première série de 23 fontaines entre le 15 septembre 1998 et le 4 février 1999 [La Delfa et al., 2001 ; Dubosclard et al., 1999, 2003]. Celle-ci fut suivie de 9 mois d'effusion lavique calme, produisant environ 50 millions de m<sup>3</sup> de magma jusqu'en novembre 1999 [Rapport Système Poseidon, 2000]. Après 3 mois de totale inactivité, le SEC entre de nouveau en éruption le 26 janvier 2000. Ce redémarrage est précédé, deux semaines avant (11 janvier), par un essaim de séismes ressentis, comparable en magnitude ( $M_{\max} = 3,1$ ) et en profondeur (~3-5 km s.l.m. sous le flanc oriental) à celui enregistré avant les fontaines de 1998-1999 [Rapports Système Poseidon, 2000; Allard et al., 2003]. Autrement, aucune sismicité volcano-tectonique anormale ne précède ou n'accompagne les fontaines de lave qui se succèdent au cours des cinq mois suivants. Seule l'amplitude du tremor sismique, constante et minimale entre les fontaines, montre de fortes augmentations pendant ces événements (Figure III-9a et b) et permet de les prévoir quelques heures à l'avance [Alparone et al., 2003].

Six phases peuvent être distinguées dans cette séquence, sur la base des observations de terrain et des variations du tremor [Alparone et al., 2003] :

*1<sup>ère</sup> phase (26 janvier – 1<sup>er</sup> février) :* l'événement éruptif initial du 26 janvier 2000 sera le plus long de toute la séquence (9 heures de paroxysme). L'énergie sismique associée est relativement élevée ( $\sim 80 \times 10^7$  J; Figure III-9a). Il provoque l'ouverture d'une nouvelle fracture éruptive sur le flanc sud du SEC, comme au début de l'éruption de 1999, d'où partent des coulées de lave. Néanmoins, à l'inverse de 1999, ces coulées cessent dans la nuit suivante et le cratère redevient calme. Deux nouveaux paroxysmes similaires, mais plus courts, se produisent le 29 janvier, puis le 1<sup>er</sup> février, propageant sur le flanc NNE du SEC la fracture initiée le 26 janvier.

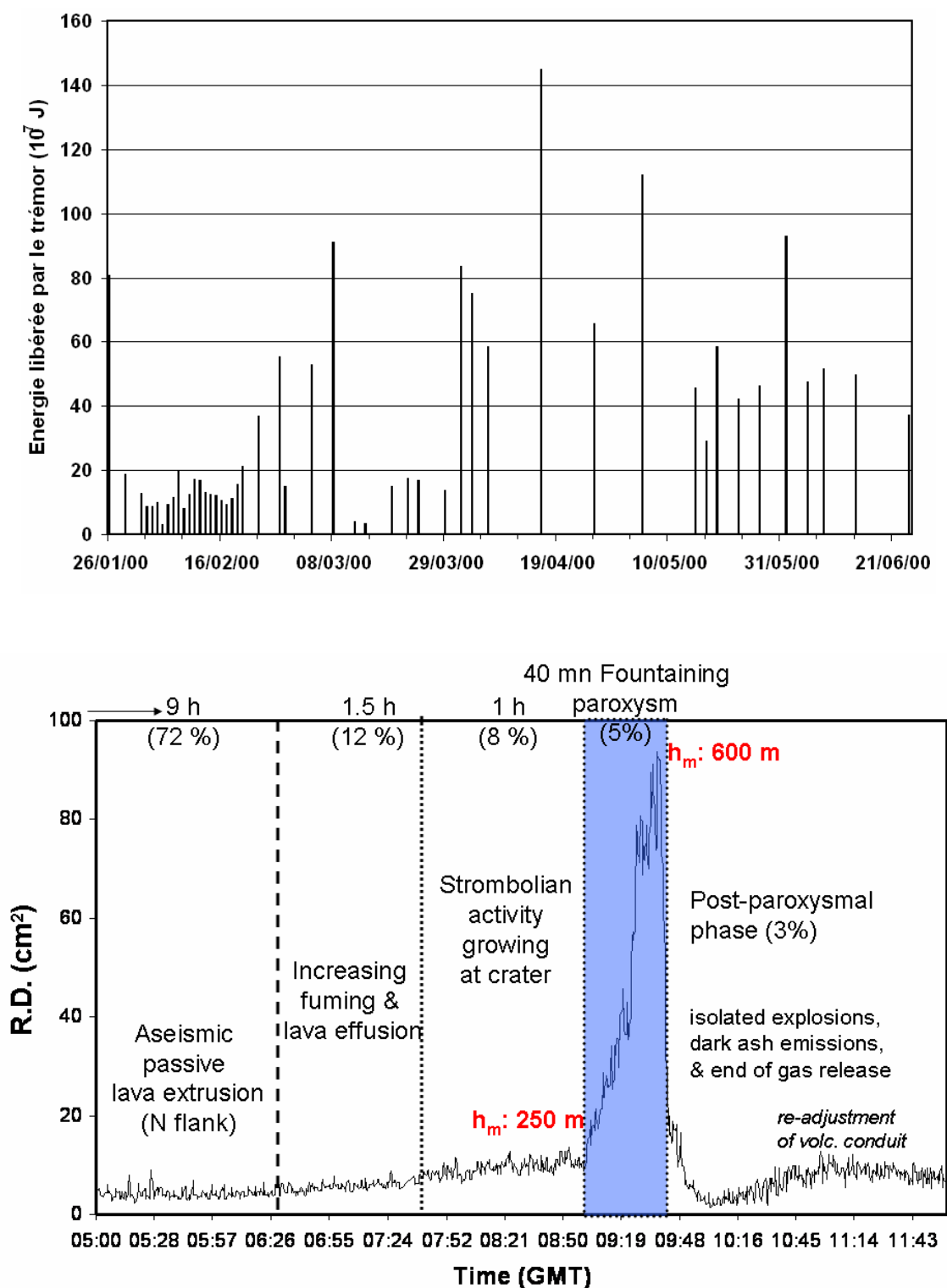


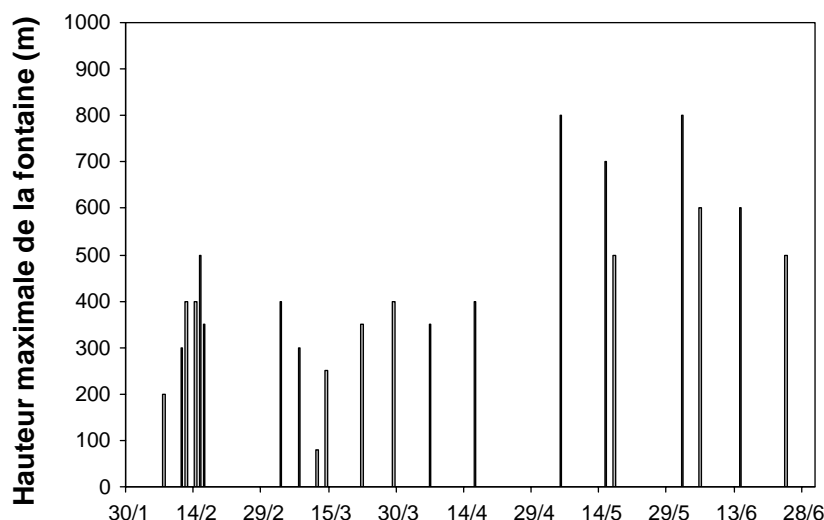
Figure III-9. (a) Evolution de l'énergie du trémor pendant la période janvier-juin 2000 [Alparone et al 2003] ; (b) Variations du trémor sismique en relation avec la montée en puissance et le paroxysme des éruptions à fontaines de lave de janvier-juin 2000 : exemple du 14 juin [Allard et al., 2003 et en préparation]. L'étroit synchronisme du trémor et de l'activité éruptive démontre que le flux magmatique dans le conduit est la source principale du trémor.



*2<sup>ème</sup> phase (1<sup>er</sup> – 20 février)* : les événements paroxysmaux s'enchaînent au rythme de 1 à 3 fontaines de lave par jour jusqu'au 20 février, totalisant 35 épisodes en moins d'un mois. La plupart d'entre eux révèlent une surprenante régularité qui perdurera globalement dans les phases successives :

- Une effusion tranquille de lave commence à l'extrémité de la fracture NNE, pouvant durer quelques heures. Le taux d'extrusion augmente progressivement et le dégazage s'intensifie, provoquant du « spattering » qui évolue ensuite vers une petite fontaine de lave inclinée (~10-50 m de hauteur). Ensuite, l'activité éruptive migre rapidement et se concentre au sommet du Cratère Sud-Est.
- Celle-ci commence par des explosions stromboliennes discrètes, de plus en plus intenses et rapprochées, qui progressivement se transforment en fontaines de lave. Au plus fort de leur développement, celles-ci peuvent atteindre plusieurs centaines de mètres de hauteur (Figure III-10). Elles engendrent une colonne éruptive haute fortement turbulente de 1 à 2 km et un panache de cendres et gaz pouvant atteindre 3-5 km. Cette phase culminante (paroxysme) dure environ 15-30 minutes et est généralement accompagnée d'une réactivation de la fracture S avec émission de lave (Figure III-11).
- L'activité de fontaine de lave s'arrête ensuite brutalement, suivie par une brève reprise de l'activité strombolienne et de violentes explosions sporadiques, chargées de cendres, qui accompagnent l'affaissement brutal de la colonne magmatique. Ces manifestations explosives post-paroxysmales cessent en quelques minutes. Quant aux émissions laviques, elles s'éteignent graduellement en 15 mn à une heure après la fin des fontaines.

*3<sup>ème</sup> phase (20 février – 22 mars)* : lors de l'éruption du 20 février, la fracture entaillant le cône du SEC s'est fortement propagée et agrandie sur les flancs S et NNE. La fréquence et la dynamique des éruptions s'en ressent : l'intervalle entre les 8 paroxysmes suivants augmente, les fontaines deviennent plus puissantes (dépassant 400 m de hauteur) et libèrent une énergie sismique supérieure (Figure III-9a). Leur séquence reste cependant comparable à celle des fontaines précédentes (et suivantes). L'activité change sensiblement, se développant à la base de la fracture S où se construit un cône adventif (le « Sudestino »), alors que la fracture NNE reste inactive et que les manifestations sont plus réduites au sommet du SEC.



**Figure III-10** Hauteur maximale (mètres) observée ou enregistrée (vidéo) des fontaines de lave au SEC en 2000 [Alparone et al., 2003; Allard et al., 2003]. Notez la puissance supérieure des fontaines dans les phases 5 et 6 de la séquence (avril-juin).

*4<sup>ème</sup> phase (22 mars – 6 avril)* : l'activité migre à nouveau au cratère sommital (SEC) à partir du 22 mars jusqu'au 6 avril, produisant une fontaine tous les 3 jours environ. Chaque événement suit la même séquence éruptive que celle observée début février

*5<sup>ème</sup> phase (6 avril – 15 mai)* : l'intervalle entre deux paroxysmes se stabilise à 9-10 jours entre le 6 avril et le 15 mai. Ceux-ci sont les plus puissants. L'activité est surtout concentrée au sommet du SEC et sur la partie haute de la fracture S. La fontaine de lave du 16 avril est l'évènement le plus spectaculaire sur l'ensemble de l'éruption : tremor sismique maximal ( $145 \times 10^7$  J ; Figure III-9a), paroxysme de 130 mn, panache atteignant 6 km [Alparone et al., 2003]. Il est intéressant de noter que la fin de cet épisode marque aussi un arrêt complet de l'activité au cône adventif sud (« Sudestino ») jusqu'à la fin de la séquence.

*6<sup>ème</sup> phase (15 mai – 24 juin)* : à partir du 15 mai, l'activité devient plus erratique. Les fontaines (Figure III-11) ne perdent rien en puissance (400-600 m de hauteur ; Figure III-10), mais leur périodicité augmente graduellement, pour atteindre un maximum de 10 jours entre les deux derniers épisodes (14 et 24 juin). Cette dernière série de fontaines a été la mieux étudiée.

Une ultime éruption, en deux phases (28 et 29 août 2000), peut être rattachée à la série. Toutefois, celle-ci diffère sensiblement des épisodes précédents dans son déroulement, et ne produit pas de vraies fontaines.

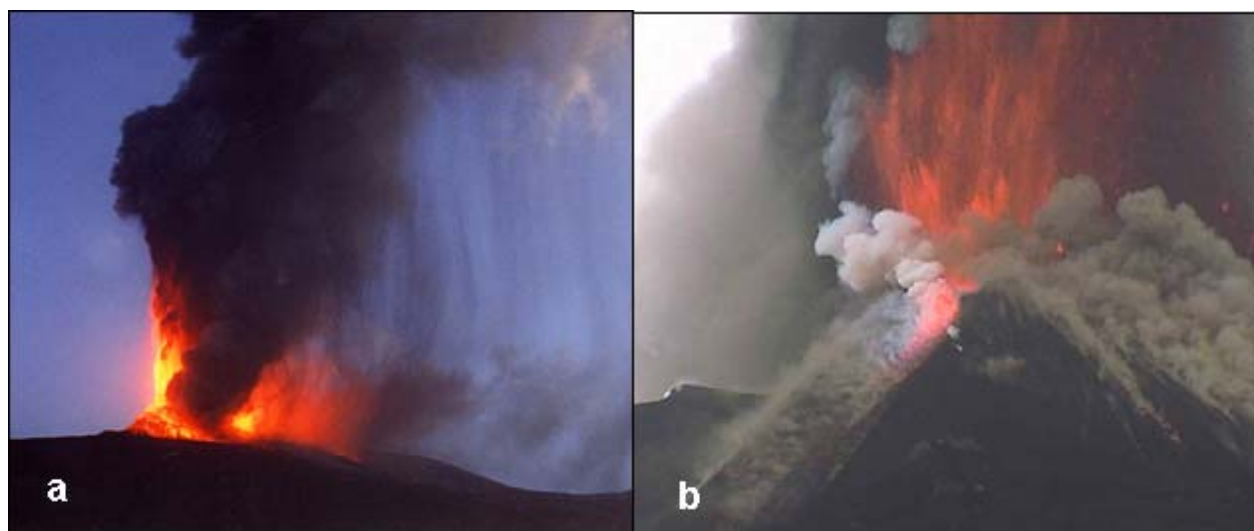


Figure III-11 Deux photos des fontaines de lave au SEC : (a) 25 mai 2000 (G. Scarpinati) et (b) 8 juin 2000 (C. Rivière).

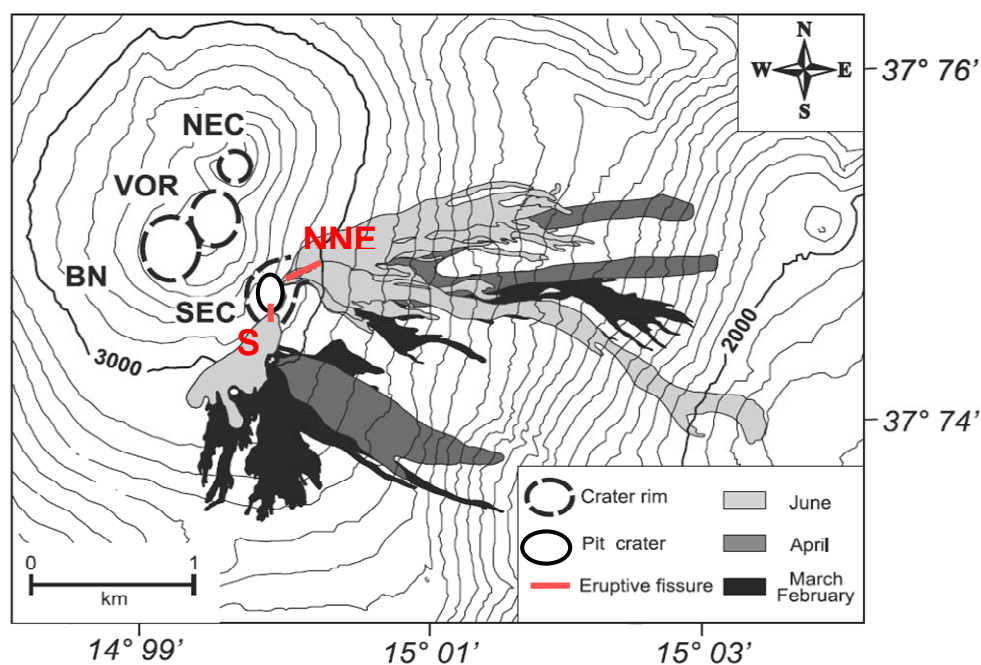


Figure III-12. Carte des coulées de lave émises entre janvier et juin 2000 (adapté de [Alparone et al., 2003]). Les fractures éruptives NNE et S ouverte lors de la 1<sup>ère</sup> phase de l'éruption (26 janvier – 1<sup>er</sup> février) sont représentées en rouge. Les coulées de lave de janvier et mai 2000 ne sont pas visibles car recouvertes par les autres champs de lave.

Les coulées associées aux épisodes successifs se sont toutes épanchées dans la profonde dépression volcano-tectonique (Valle del Bove) qui entaille le flanc oriental de l'Etna (Figure III-12). Alparone et al. [2003] ont estimé leur volume total à  $15-20 \times 10^6 \text{ m}^3$ , mais les estimations du Système Poseidon [2000] atteignent  $40 \times 10^6 \text{ m}^3$ . De plus, l'activité explosive a engendré et dispersé un large volume de pyroclastites. Une importante couche de débris a été formée dans un rayon de 1 km autour du SEC, faisant croître la hauteur ce dernier d'au moins 40 mètres. En se basant sur plusieurs événements représentatifs de l'ensemble de l'activité, Alparone et al. [2003] ont évalué le volume de tephra à  $2-3 \times 10^6 \text{ m}^3$ , soit  $\sim 7$  fois moins important que celui des laves. Cependant, il est probable que ce bilan soit sous-estimé. En effet, en raison des conditions météorologiques hivernales, il a souvent été difficile, voire impossible d'observer plusieurs des éruptions des phases 1 à 3 et, par conséquent, d'évaluer quantitativement les quantités de scories, lapilli et cendres qu'elles ont produites. De plus, lapilli et cendres ont souvent été dispersés jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres du volcan (Figure III-13), ce qui ne peut que minorer leur estimation volumique. L'indice d'explosivité de cette activité éruptive du SEC en 2000 est donc au minimum de  $\sim 0,2$ .

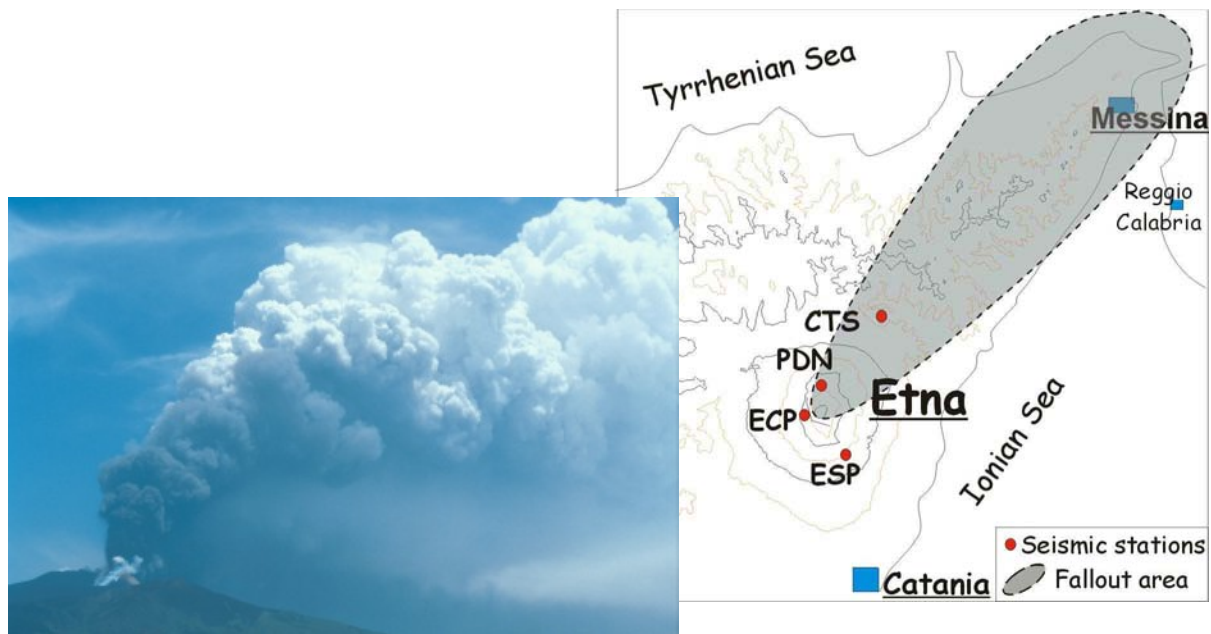


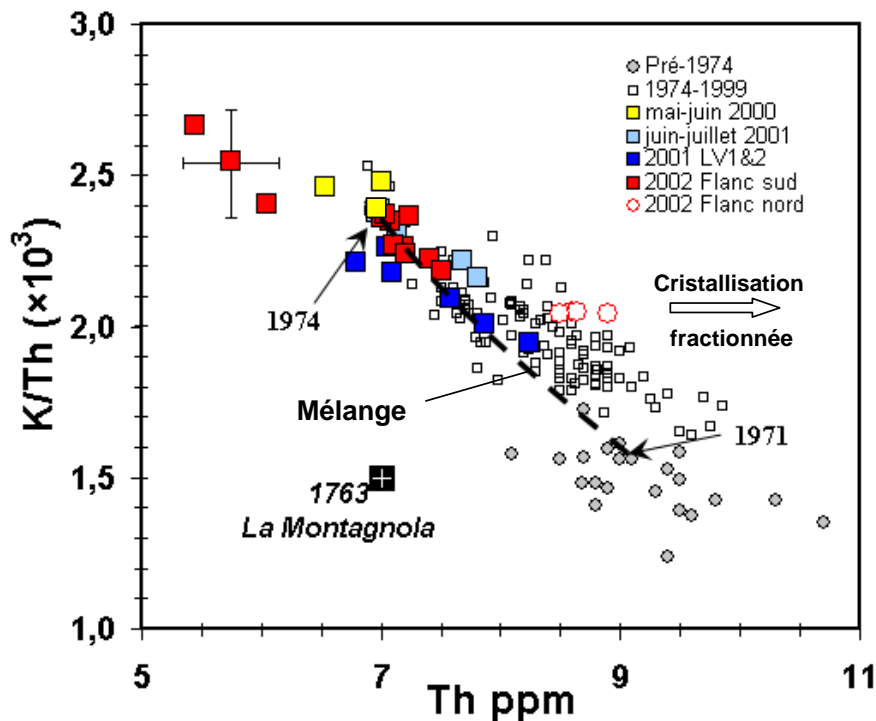
Figure III-13. Exemple de colonne éruptive et de dispersion des pyroclastites (zone grise) lors de l'éruption du 14 juin 2000 au SEC [Allard et al., 2003].

### III-3-2. Composition chimique et évolution des laves durant la période janvier-août 2000

Compte tenu de la difficulté des échantillonnages (réalisés par P. Allard et D. Andronico), la quantité limitée de matériel collecté juste après les fontaines ne nous a pas permis l'étude systématique des roches totales et des inclusions. Certains échantillons (fontaines des 18 mai et 8 juin 2000) ont donc été analysés globalement (éléments majeurs et traces), tandis que les autres ont été préservés pour l'analyse de leurs olivines (rares) et des inclusions vitreuses.

L'analyse des roches totales (complétée par celle d'un échantillon du 14 juin 2000, D. Andronico, INGV-Catane) montre que les magmas émis à la mi-mai sont un peu moins évolués que ceux émis durant la première moitié du mois de juin (Tableau III-3, Figures III-14 et III-15). Ces derniers ont d'ailleurs une paragenèse minérale similaire à celles des laves émises en 2001 aux événements supérieurs, avec la présence de phénocristaux de plagioclase (D. Andronico, communication personnelle).

**Figure III-14.** Variations du rapport K/Th en fonction de Th dans les laves de l'Etna émises entre 2000 et 2002 (en particulier, par les fontaines de mai-juin 2000), comparées aux laves émises avant et après 1974. Modifié de [Métrich et al., 2004] et [Spilliaert et al., sous presse]. La décroissance de Th et l'augmentation simultanée de K/Th dans les



laves de l'Etna depuis 1971 résulte d'un mélange progressif entre (i) les trachybasaltes évolués qui préexistaient dans le système d'alimentation et (ii) le nouveau magma basaltique enrichi en alcalins (K, Rb, Cs) qui alimente le volcan depuis trois décennies. Ce nouveau magma est aujourd'hui prépondérant dans le système d'alimentation superficiel. On note que sa présence est déjà bien marquée dans les produits des fontaines de lave de la période avril-juin 2000.

Date	18/05/2000	08/06/2000	14/06/2000*
Type	Bombe	Scorie	Lave
SiO <sub>2</sub>	46,29	46,70	47,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,41	16,57	17,14
TiO <sub>2</sub>	1,75	1,76	1,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,42	11,48	10,31
MnO	0,18	0,19	0,18
MgO	6,05	6,01	5,77
CaO	10,86	10,66	10,96
Na <sub>2</sub> O	3,50	3,59	3,58
K <sub>2</sub> O	1,94	2,00	2,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,54	0,56	0,50
PF	-0,30	-0,34	-0,58
<b>Total</b>	<b>98,6</b>	<b>99,2</b>	<b>98,7</b>
S	<0,01	<0,01	nd
Cl	0,07	0,07	nd
F	0,08	0,08	nd
Th	6,5	7,0	7,0
Rb	46,6	48,2	46,8
Nb	39,0	41,5	37,6
La	52,2	54,9	53,7
Cr	52,3	35,7	39,3
Ni	40,8	33,3	30,2
Co	40,3	40,5	39,6
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,64	0,64
S/Cl	nd	nd	nd
Cl/F	0,9	0,9	nd
Rb/Th	7,1	6,9	6,7

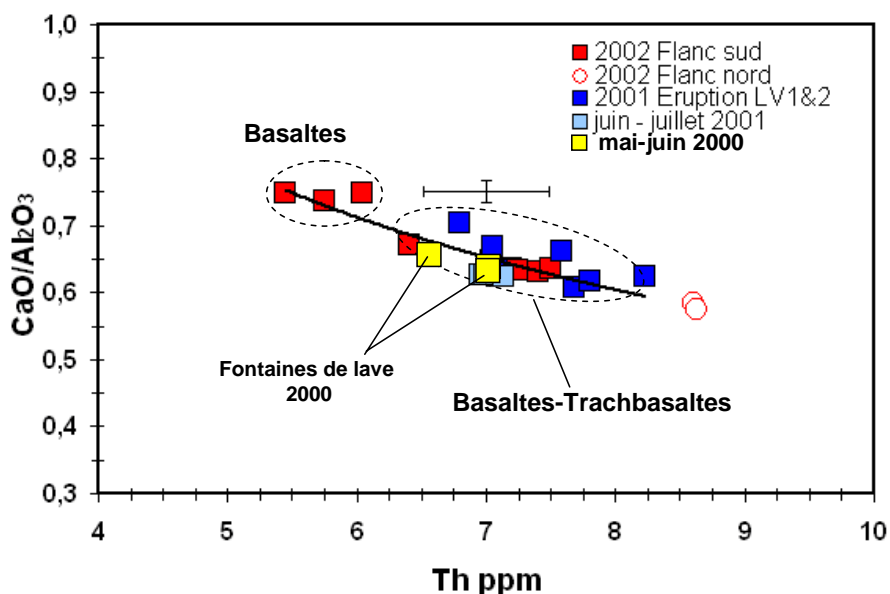
**Tableau III-3.** Composition des roches totales des produits émis lors des fontaines de lave des 18 mai, 8 et 14 juin 2000. Les éléments majeurs, ainsi que les teneurs en S, Cl et F sont exprimés en %poids. Les éléments traces (Th, Rb, Nb, La, Cr, Ni et Co) sont données en ppm.

Analyses effectuées au CRPG, Nancy (voir Chapitre II)

\* Données D. Andronico (communication personnelle).

PF: perte au feu; nd: non déterminé.

**Figure III-15.** Variations du rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du Th dans les roches totales. Les roches totales des éruptions latérales de 2001 (LV1 et LV2), 2002 (flancs nord et sud), et des fontaines de lave de mai-juillet 2001 sont reportées pour comparaison (voir Figure III-6).



La teneur en thorium des laves émises par la série éruptive de janvier - juillet 2000 a été systématiquement mesurée par activation neutronique au LPS [Joron and Clocchiatti, 2001] et par ICP-MS sur nos propres échantillons (SARM, CRPG). Les résultats sont cohérents entre eux et montrent de remarquables variations de Th dans cette période (Figure III-16). Les premières laves du 26 janvier contenaient 8,5 ppm de thorium et sont les plus évoluées (J.L. Joron, comm. pers. ; [Allard et al., 2003]). Entre janvier et mi-avril, on observe une diminution de Th de 7,3 à 6,5 ppm, qui démontre l'injection d'un magma peu différencié dans le système alimentant le SEC [Joron and Clocchiatti, 2001; Allard et al., 2003]. Ce liquide se mélange et se substitue graduellement au magma évolué qui restait dans ce système après l'arrêt de l'activité en novembre 1999. En avril-mai seul subsiste ce magma primitif. A partir du début juin et jusqu'à l'arrêt des fontaines le 24 juin, la teneur en Th remonte à 7,4 ppm (Figure III-16). Elle revient même à sa valeur de départ lors de l'éruption 'terminale' du 28-29 août [Allard et al., en préparation]. Cette évolution rapide indique une cristallisation fractionnée du magma dans un système de dimension réduite, non réalimenté en magma profond depuis au moins la mi-mai [Allard et al., 2003, et en préparation]. Le taux moyen de cristallisation, ~7% par mois entre juin et août 2000, équivaut à un refroidissement mensuel de ~15°C du magma [Allard et al., en préparation].

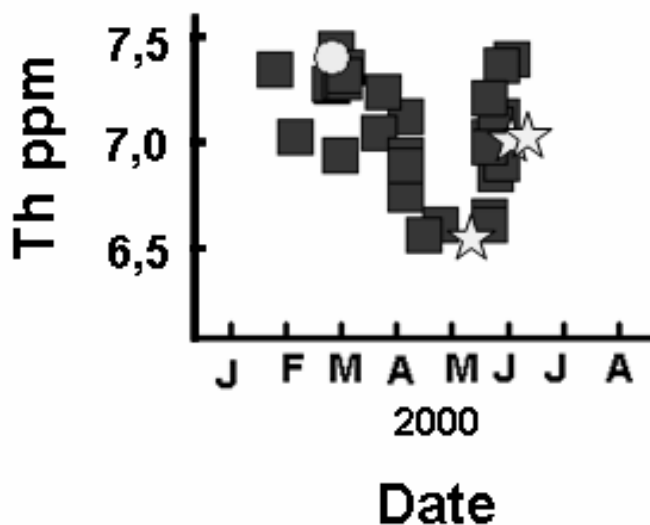


Figure III-16. Evolution du thorium dans les laves émises par les fontaines de janvier à juin 2000. Les carrés et le rond correspondent respectivement aux produits des Cratères Sud-Est et Bocca Nuova (analyses par activation neutronique au LPS, [Joron and Clocchiatti, 2001]). Les étoiles représentent les roches totales du 18 mai, 8 et 14 juin, analysées par ICP-MS (SARM, CRPG Nancy).



### III-3-3. Composition des olivines et teneurs en volatils de leurs inclusions vitreuses

Les olivines et inclusions vitreuses ont été analysées dans 3 échantillons de scories produites par les fontaines des 16 avril, 15 mai et 1<sup>er</sup> juin. Comme déjà précisé, nous n'avons pu analyser les roches totales correspondantes. Cependant, on peut noter d'après la Figure III-16 que (i) l'échantillon du 16 avril appartient au domaine des basaltes-trachybasaltes les plus primitifs ( $Th \sim 6.5$  ppm), et (ii) ceux du 15 mai et 1<sup>er</sup> juin correspondent à la période précédant la remontée des teneurs en Th due à la cristallisation fractionnée rapide du magma. Il est montré ci-après que ces trois échantillons peuvent être également distingués, et de manière cohérente, par leurs inclusions vitreuses.

23 cristaux d'olivine ont pu être séparés et étudiés à partir du matériel disponible. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-4. Les résultats mettent en évidence deux populations d'olivines bien distinctes (Figure III-17), dont les inclusions vitreuses diffèrent aussi par leurs teneurs en éléments majeurs, traces et volatils.

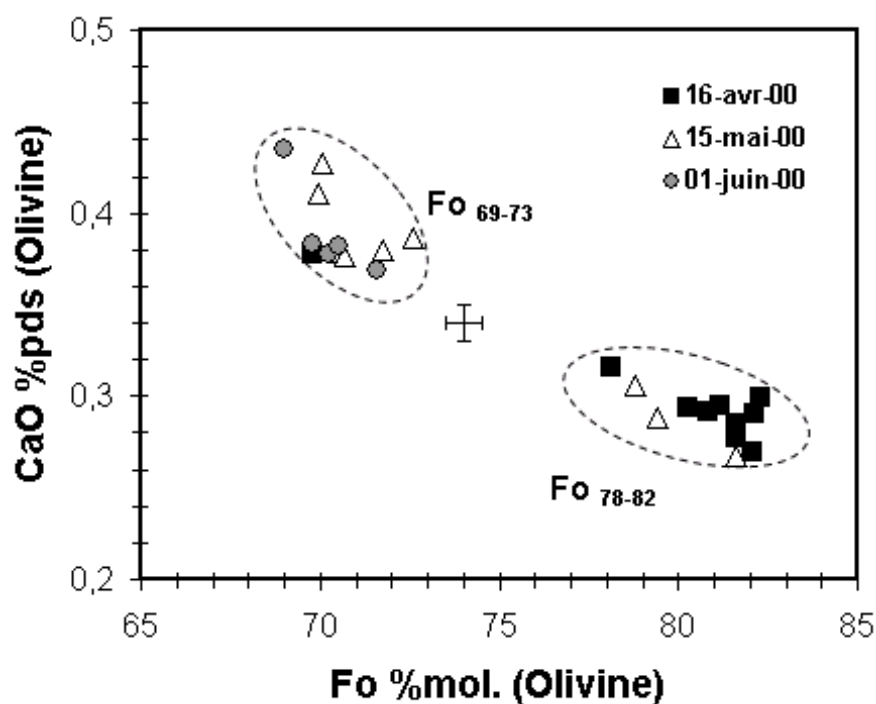


Figure III-17. Composition des olivines des scories émises les 16 avril, 15 mai et 1<sup>er</sup> juin 2000. Fo représente la teneur en forstérite de l'olivine ( $Fo = [100 \times Mg / (Fe + Mg)]$  en pourcentage molaire).



La *première population* est constituée d'olivines riches en Mg ( $\text{Fo}_{82,3-78,1}$ ), présentes principalement dans les produits du 16 avril et beaucoup plus rarement dans ceux du 15 mai. Ces cristaux présentent une zonation normale, les plus fortement zonés ayant été trouvés dans les produits du 15 mai. Les inclusions vitreuses piégées dans ces cristaux sont généralement isolées (Figure III-18) et représentent un liquide très à relativement primitif ( $\text{K}_2\text{O} = 1,7\text{-}2,2\%$ ; Figure III-19). Leurs teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $0,51\text{-}0,60\%$ ; Figure III-19), soufre ( $0,27\text{-}0,33\%$ ; Figure III-20a) et chlore ( $0,14\text{-}0,18\%$ ; Figure III-20b) co-varient avec  $\text{K}_2\text{O}$ , définissant des rapports  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$  ( $0,30 \pm 0,01$ ; Figure III-19) et  $\text{S}/\text{Cl}$  ( $1,9 \pm 0,1$ ; Figure III-20c) constants. Elles contiennent  $2,1 \pm 0,3\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure III-21) et  $600 \pm 100$  ppm de  $\text{CO}_2$  (Figure III-21). Ces concentrations indiquent des pressions de piégeage homogènes de 140 à 120 MPa, soit des profondeurs de 2,5 à 1,5 km sous le niveau de la mer. Replacées dans le diagramme d'évolution générale des teneurs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  des magmas de l'Etna (Figure III-21), les inclusions des produits du 16 avril 2000 pourraient avoir été piégées au cours d'une remontée en système fermé du magma basaltique-trachybalsaltique stocké à environ 5 km sous le niveau de la mer, en présence d'une phase gazeuse déjà exsolvée. Toutefois, l'absence d'inclusions plus riche en eau et  $\text{CO}_2$ , et donc piégées à plus grande profondeur, dans ces échantillons est compatible avec un stockage pré-éruptif plus superficiel du magma sous le volcan.

Les verres piégés sous forme de golfes dans ces mêmes cristaux d'olivine présentent des compositions plus évoluées ( $\text{K}_2\text{O} = 2,7\text{-}3,1\%$ , Figure III-19), ainsi que des teneurs variables et plus faibles en S ( $0,10\text{-}0,01\%$ ; Figure III-20a), Cl ( $0,18\text{-}0,13\%$ ; Figure III-20b),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0,8\%$ ; Figure III-21) et  $\text{CO}_2$  ( $\sim 400$  ppm; Figure III-21).



Figure III-18. Exemples d'inclusions isolées piégées dans des cristaux d'olivines  $\text{Fo}_{80}$  (16 avril 2000).

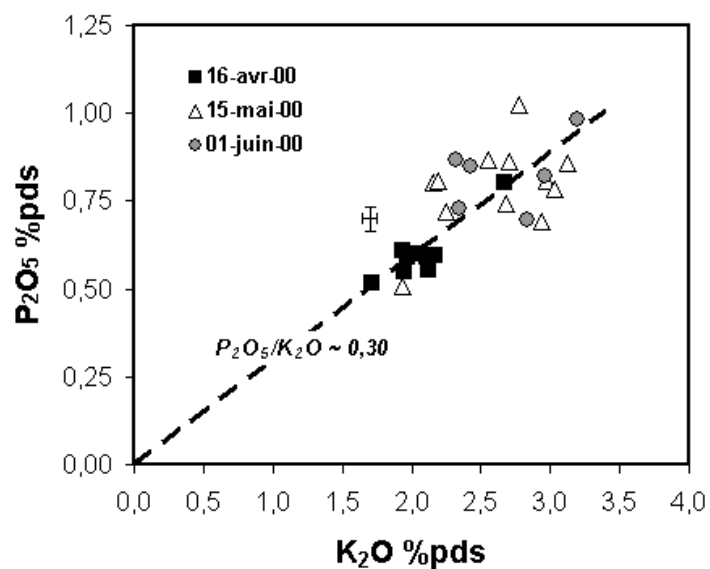


Figure III-19. Variation de  $P_2O_5$  en fonction de  $K_2O$  dans les inclusions vitreuses et les golfes des produits de 2000. La corrélation linéaire, passant par l'origine, démontre un rapport  $P_2O_5/K_2O$  constant au cours de la différenciation du magma

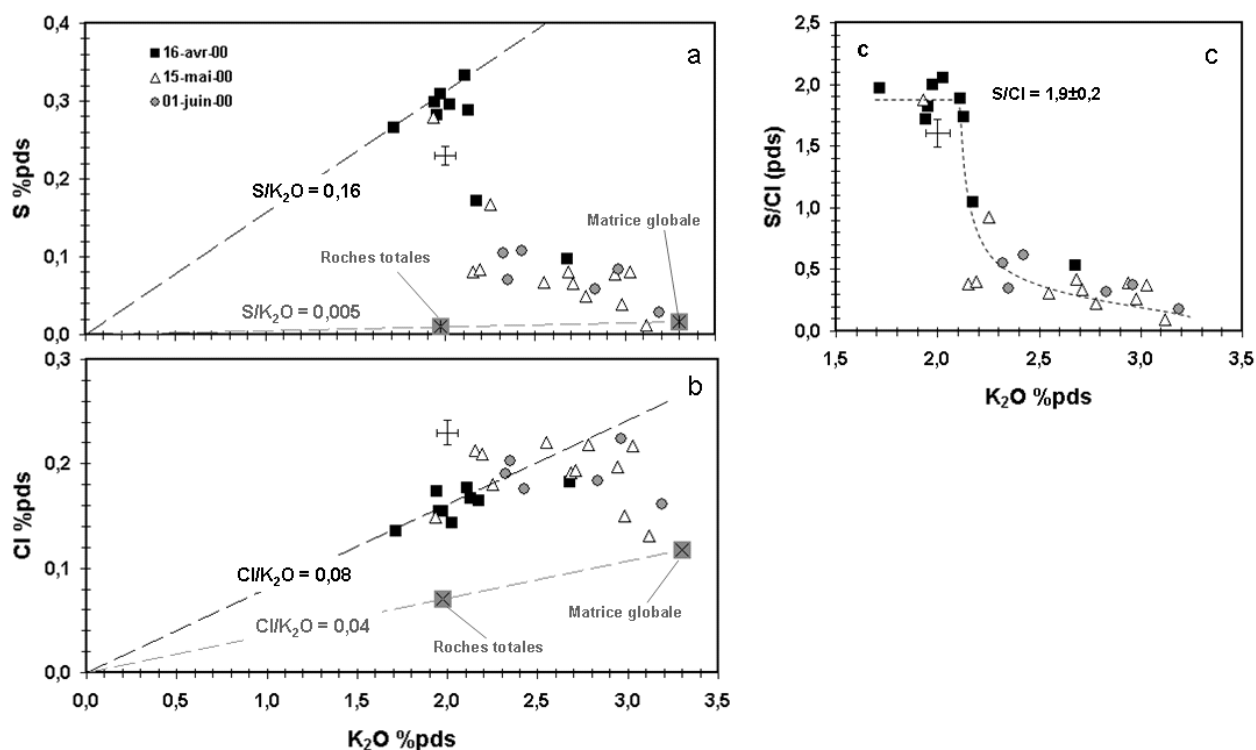


Figure III-20. Variation du soufre (a), du chlore (b) et du rapport S/Cl (c) dans les inclusions vitreuses et les golfes des cristaux d'olivine dans les produits de 2000. Les matrices globales correspondent aux roches totales corrigées de la cristallisation.

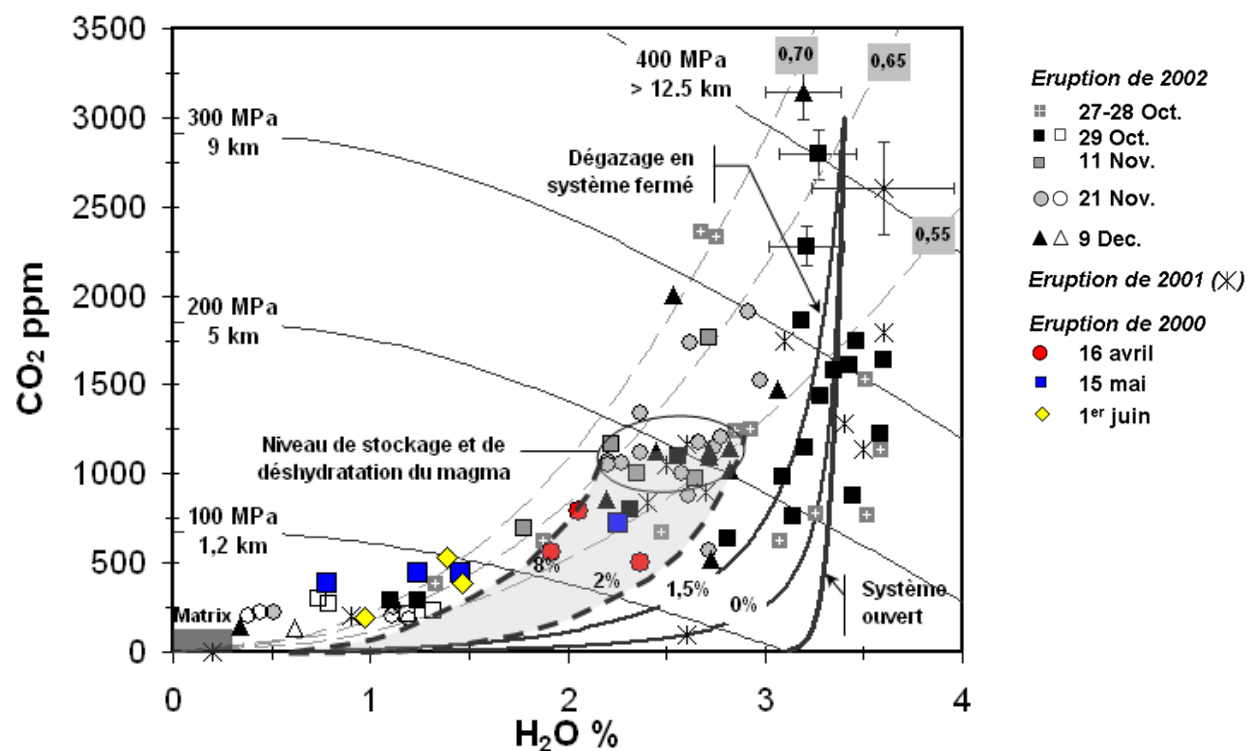


Figure III-21. Variation de la teneur en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> des inclusions vitreuses et des golfes des produits de 2000 comparée au modèle de remontée et de dégazage proposé pour les éruptions latérales de 2001 et 2002 (Une description détaillée du modèle est présentée au Chapitre II-4). Les isobares, les isopleths ainsi que les courbes de dégazage sont calculées avec  $V_{OLATILE}CALC$  [Newman and Lowenstern, 2002] (voir Chapitre II). Les profondeurs sont relatives au niveau de la mer.

La *seconde population* d'olivines est constituée de cristaux homogènes et plus pauvres en forstérite (Fo<sub>69,0-72,6</sub> ; Figure III-17). Ces olivines sont principalement présentes dans les produits du 15 mai et du 1<sup>er</sup> juin. Elles sont associées à des oxydes de Fe-Ti (Figure III-22) et sont caractéristiques de la minéralogie des magmas trachybasaltiques résidant dans les conduits centraux du volcan, comme démontré précédemment ici et par les données publiées dans la littérature [e.g. Tanguy and Clocchiatti, 1984 ; Métrich et al., 1993 ; Armienti et al., 1994 ; La Delfa et al., 2001]. Les liquides piégés par ces cristaux contiennent entre 2,3 et 3,2 % de K<sub>2</sub>O et représentent le pôle magmatique le plus différencié pour les trois fontaines étudiées (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O ~ 0,3 ; Figure III-19). Comparés aux inclusions primitives du 16 avril, ces liquides ont aussi subi un dégazage important, comme le montrent leurs plus faibles teneurs en H<sub>2</sub>O (1,5-0,8 % ; Figure III-21), CO<sub>2</sub> (500-200 ppm ; Figure III-21) et S (0,17-0,03 % ; Figure III-20a). Leur contenu en chlore (de 0,22 à 0,15 % ; Figure III-20b) conduit à un bas rapport S/Cl ≤ 0,6 (Figure III-20c).

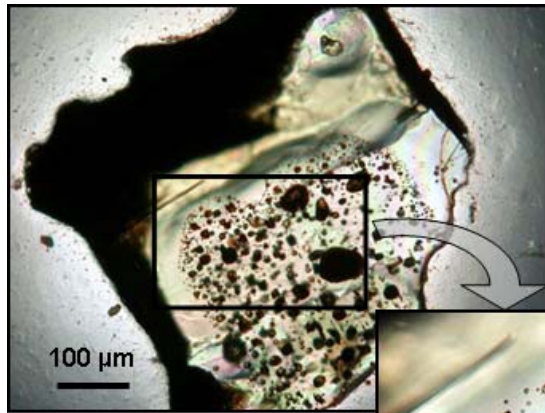
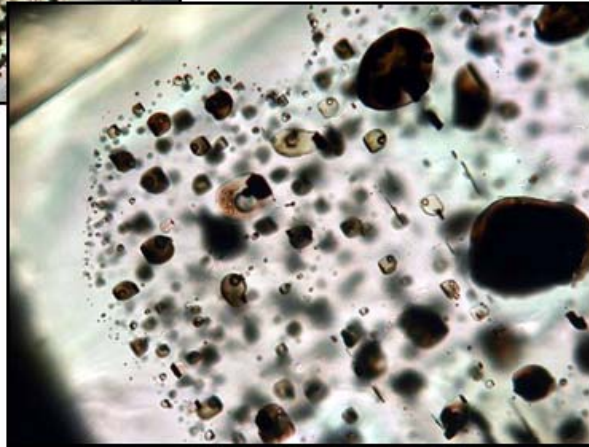


Figure III-22. Exemples d'inclusions piégées dans un cristal homogène d'olivine Fo<sub>69</sub> (1<sup>er</sup> juin 2000). Le globule de sulfure est visible dans certaines inclusions. On remarque une distribution régulière des inclusions soulignant les plans de croissance du minéral-hôte, probablement très lente. Ces inclusions sont typiquement primaires et formées lors de la

croissance du minéral. On a ici aussi un très bel exemple d'olivine montrant une phase de croissance permettant le piégeage de magma suivie d'une autre phase de croissance finale.



La présence fréquente de globules de sulfure (riches en Cu, de type chalcosine ; Figure III-22) dans des inclusions contenant entre 0,11 et 0,06 % de S indique que le magma a atteint la limite de saturation en soufre. Les inclusions évoluées caractérisant les fontaines de lave de 2000 présentent ainsi une évolution de leur teneur en soufre en fonction de leur teneur en eau (Figure III-23) qui est très différente de celle observée dans les produits des éruptions latérales (où la formation du globule de sulfure n'est jamais observée). Un simple bilan de masse (Figure III-20a) montre, néanmoins, que ici aussi  $\geq 95\%$  du soufre a été perdu lors de l'éruption du magma à la surface. L'influence exacte du globule de sulfure sur le dégazage du soufre et, donc, sur l'évolution décrite dans la Figure III-23, est modélisée dans le Chapitre IV.

Les inclusions et les golfes les plus évolués enregistrent aussi une perte en chlore de l'ordre de 50 à 55%, en accord avec les teneurs en Cl mesurées dans les roches totales ( $\text{Cl}/\text{K}_2\text{O} = 0,036$  ; Figure III-20b). Ce taux de dégazage du chlore est nettement plus important que celui déduit pour les éruptions latérales de 2001 et 2002 (35% en moyenne).

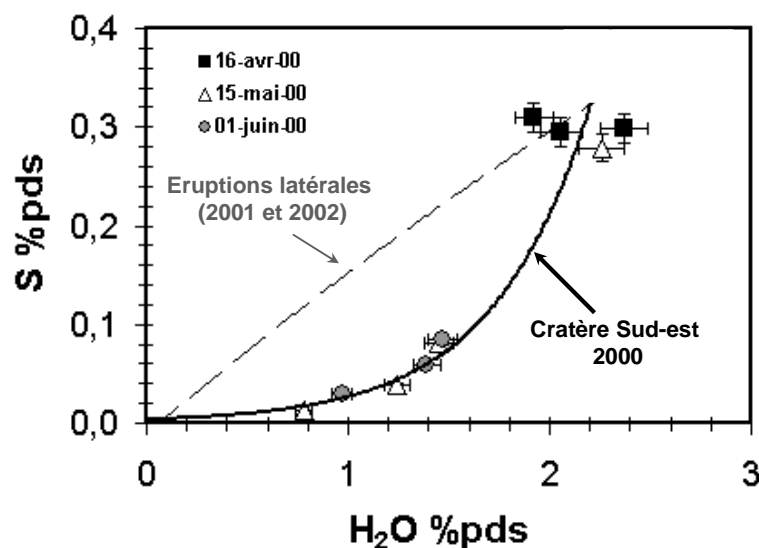


Figure III-23. Evolution de la teneur en S des inclusions vitreuses et des golfes de 2000 en fonction de leurs teneurs en eau. La présence de globules de sulfure en 2000 explique la différence d'évolution avec les produits émis durant les éruptions latérales en 2001 et 2002 [Spilliaert et al., in press].

Tableau III-4. Composition des inclusions vitreuses et des golfes des olivines dans les produits des fontaines de lave en 2000.

<sup>a</sup> Les lettres suivant le numéro permettent de distinguer les inclusions ou les golfes, lorsque plus d'une inclusion a été analysée dans un cristal; <sup>b</sup> Teneur en forstérite de l'olivine ( $Fo = [100 \times Mg / (Fe + Mg)]$ ); <sup>c</sup> Taux de cristallisation de l'olivine au dépens de l'inclusion après piégeage, utilisé pour corriger la composition de l'inclusion (non appliqué aux golfes). Voir Chap. II; <sup>d</sup> L'ensemble du fer est calculé sous forme FeO; <sup>e</sup> Mis à part l'inclusion 8 du 16 avril, les teneurs en CO<sub>2</sub> sont 3 fois supérieures à la limite de détection (55 ppm) et donc significatives; nd : non déterminé.

16 avril 2000												
Echantillon <sup>a</sup>	2	3	5	6	7a	7b	8	9a	9b	9v	10	11
Fo %mol. <sup>b</sup>	81,1	78,1	81,6	80,3	81,6	81,6	82,1	80,8	80,8	80,8	82,1	82,3
X Fo <sup>c</sup>	6%	golfe	6%	2%	4%	5%	5%	3%	4%	golfe	1%	4%
SiO <sub>2</sub> %	43,46	46,49	44,82	44,71	43,55	44,31	44,16	43,18	42,77	47,89	43,49	43,54
TiO <sub>2</sub> %	1,84	1,57	1,74	1,94	1,88	1,87	1,81	1,71	1,84	1,77	1,73	1,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	16,21	16,53	16,33	16,59	15,84	16,84	17,89	16,35	16,34	16,97	17,24	16,15
FeO % <sup>d</sup>	10,28	11,45	9,76	10,29	10,33	10,42	9,43	9,50	9,70	9,38	9,37	9,91
MnO %	0,24	0,18	0,13	0,09	0,12	0,08	0,15	0,21	0,15	0,21	0,24	0,15
MgO %	6,43	3,22	6,30	6,01	6,61	6,68	6,24	5,77	5,92	4,09	6,17	6,66
CaO %	11,80	10,08	11,68	11,74	11,51	11,76	12,16	12,17	11,89	8,95	11,65	11,74
Na <sub>2</sub> O %	3,04	4,30	3,25	3,20	3,21	3,11	4,02	3,00	3,19	4,23	3,36	3,15
K <sub>2</sub> O %	1,95	1,94	2,02	1,97	2,13	2,11	2,17	2,03	2,14	2,68	2,23	1,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0,55	0,61	0,60	0,59	0,56	0,59	0,59	nd	nd	0,80	nd	0,51
S %	0,282	0,299	0,295	0,310	0,289	0,333	0,171	nd	nd	0,097	nd	0,266
Cl %	0,155	0,174	0,144	0,155	0,166	0,177	0,164	nd	nd	0,183	nd	0,135
CO <sub>2</sub> ppm <sup>e</sup>	nd	502	792	558	719	643	128	nd	nd	nd	nd	nd
H <sub>2</sub> O %	nd	2,4	2,1	1,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	96,2	99,3	99,2	99,6	96,3	98,3	99,0	93,9	93,9	97,3	95,5	95,7
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,61	0,72	0,71	0,73	0,70	0,68	0,74	0,73	0,53	0,68	0,73
S/Cl	1,8	1,7	2,1	2,0	1,7	1,9	1,0	nd	nd	0,5	nd	2,0

15 mai 2000												
Echantillon <sup>a</sup>	1a	1b	1c	1e	2a	2v	5	6a	6b	7	8	10
<b>Fo %mol. <sup>b</sup></b>	70,1	70,1	70,8	70,8	81,6	79,4	70,5	70,7	70,7	78,8	72,6	70
<b>X Fo <sup>c</sup></b>	1%	3%	2%	4%	6%	golfe	3%	0%	2%	3%	1%	3%
<b>SiO<sub>2</sub> %</b>	49,52	49,71	48,29	49,20	42,56	48,56	48,92	48,63	50,03	45,98	49,00	50,32
<b>TiO<sub>2</sub> %</b>	1,71	1,57	1,37	1,46	1,85	1,88	1,82	1,13	1,35	1,77	1,91	1,81
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %</b>	16,99	16,23	16,12	15,76	15,65	17,67	16,19	18,10	17,19	18,37	16,61	16,28
<b>FeO % <sup>d</sup></b>	10,25	11,03	10,70	10,89	11,37	10,61	11,36	9,90	9,84	9,52	9,60	10,67
<b>MnO %</b>	0,18	0,33	0,24	0,30	0,10	0,23	0,27	0,25	0,20	0,20	0,27	0,19
<b>MgO %</b>	3,44	3,73	3,73	3,82	7,34	3,69	3,90	3,41	3,42	5,12	3,64	3,60
<b>CaO %</b>	7,49	7,57	8,11	7,96	11,58	8,76	8,22	8,56	7,55	9,00	7,64	7,62
<b>Na<sub>2</sub>O %</b>	5,11	5,30	4,70	4,53	3,21	4,70	5,21	4,51	4,81	4,63	5,41	5,05
<b>K<sub>2</sub>O %</b>	2,98	2,69	2,15	2,19	1,93	3,12	2,55	2,94	3,03	2,25	2,78	2,71
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %</b>	0,81	0,74	0,80	0,81	0,51	0,86	0,87	0,69	0,78	0,72	1,02	0,86
<b>S %</b>	0,038	0,080	0,081	0,084	0,279	0,012	0,068	0,077	0,080	0,167	0,050	0,065
<b>Cl %</b>	0,149	0,191	0,212	0,209	0,149	0,131	0,220	0,197	0,217	0,180	0,218	0,193
<b>CO<sub>2</sub> ppm <sup>e</sup></b>	444	448	nd	nd	719	381	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>H<sub>2</sub>O %</b>	1,2	1,5	nd	nd	2,3	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>	100,0	100,7	96,5	97,2	98,9	101,0	99,6	98,4	98,5	97,9	98,1	99,4
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,44	0,47	0,5	0,5	0,74	0,5	0,51	0,47	0,44	0,49	0,46	0,47
<b>S/Cl</b>	0,3	0,4	0,4	0,4	1,9	0,1	0,3	nd	nd	0,9	nd	0,3

1er juin 2000							
Echantillon <sup>a</sup>	2a	2b	2c	2d	3	4	5
<b>Fo %mol. <sup>b</sup></b>	71,6	71,6	71,6	71,6	69,8	70,2	70,5
<b>X Fo <sup>c</sup></b>	4%	5%	nd	3%	3%	4%	5%
<b>SiO<sub>2</sub> %</b>	49,30	49,68	nd	49,52	49,89	49,28	48,16
<b>TiO<sub>2</sub> %</b>	1,45	1,47	nd	1,48	1,89	1,46	1,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %</b>	15,30	15,25	nd	15,08	15,95	17,37	16,47
<b>FeO % <sup>d</sup></b>	11,52	11,69	nd	10,37	10,69	9,72	11,19
<b>MnO %</b>	0,26	0,19	nd	0,27	0,25	0,29	0,26
<b>MgO %</b>	4,21	4,29	nd	3,79	3,58	3,32	3,90
<b>CaO %</b>	7,92	7,96	nd	7,62	7,56	7,65	7,72
<b>Na<sub>2</sub>O %</b>	4,66	4,70	nd	5,05	5,02	4,95	5,29
<b>K<sub>2</sub>O %</b>	2,32	2,42	nd	2,35	3,19	2,96	2,83
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %</b>	0,87	0,85	0,68	0,73	0,98	0,82	0,70
<b>S %</b>	0,104	0,108	0,071	0,071	0,029	0,084	0,058
<b>Cl %</b>	0,190	0,176	0,188	0,203	0,162	0,224	0,184
<b>CO<sub>2</sub> ppm <sup>e</sup></b>	nd	nd	nd	nd	198	387	526
<b>H<sub>2</sub>O %</b>	nd	nd	nd	nd	1,0	1,5	1,4
<b>Total %</b>	98,1	98,8	0,9	96,5	100,2	99,6	99,8
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,52	0,52	nd	0,51	0,47	0,44	0,47
<b>S/Cl</b>	0,6	0,6	0,4	0,4	0,2	0,4	0,3

Tableau III-4 (suite). Composition des inclusions vitreuses et des golfes des produits de 2000



### III-3-4. Apport de nos données à la compréhension des processus magmatiques à l'origine des fontaines de lave de janvier – juin 2000

A ce jour, les seules publications sur les fontaines de lave de janvier-juin 2000 sont celles de Alparone et al. [2003] sur la séquence éruptive et l'activité sismique, et celle de Allard et al. [2005] sur la composition chimique des gaz propulsant la fontaine du 14 juin 2000, mesurée à distance par spectroscopie OP-FTIR. Une interprétation exhaustive des mécanismes à l'origine de cette remarquable série de fontaines a été proposée par Allard et al. [2003], sur la base d'une étude multidisciplinaire combinant données volcanologiques, sismiques, pétrologiques et géochimiques. Nos résultats apportent des données nouvelles sur les produits solides et leurs contenus en volatils dissous, notamment des contraintes en pression, et contribuent ainsi à une meilleure quantification des mécanismes mis en jeu [Allard et al., en préparation]. On en souligne ci-après les apports principaux.

L'évolution des teneurs en thorium des laves émises entre le 26 janvier et la mi-mai 2000 (Figure III-16) démontre que les fontaines de lave au SEC ont bien été déclenchées par l'injection d'un magma primitif dans un 'réservoir' évolué sous le SEC [Joron et Clacchiatti, 2001; Allard et al., 2003]. Nos résultats sur les roches totales et les inclusions vitreuses - notamment celles du 16 avril - vérifient l'apport de ce magma primitif, riche en MgO (Tableau III-4) et pauvre en thorium (Figures III-14 et III-15). Ils montrent que celui-ci est tout à fait comparable chimiquement au magma primitif extrudé peu après, mais en grande quantité, lors des éruptions latérales de 2001 et 2002. Cependant, bien que riche en éléments volatils (~3% poids), le magma injecté est significativement plus pauvre en eau (2,5% en moyenne) et en CO<sub>2</sub> que le magma basaltique qui a alimenté les fontaines de laves au début de l'éruption de 2002 (3,4% ; Figure III-20). Ceci suggère une profondeur de stockage pré-éruptif d'environ 2 km sous le niveau de la mer (pression de 130 MPa; Figure III-20), plus superficielle que le niveau de stockage magmatique (~5 km) que nous avons identifié pour les éruptions de 2001 et 2001. Les conditions d'ascension et dégazage de ce magma étaient donc sûrement différentes de celles qui ont contrôlé la dynamique des fontaines de lave en 2002 (voir Chapitre IV).

La fontaine du 15 mai 2000 marque un tournant notable dans la séquence éruptive: les produits émis sont dominés par une minéralogie évoluée (olivines Fo~70 ; Figure III-17) et seules quelques olivines contiennent le liquide primitif caractéristique du 16 avril. De plus, les inclusions sont appauvries en eau, CO<sub>2</sub> et soufre (1-2,5 % au total) et suggèrent des pressions de piégeage de seulement ~80 MPa. Les produits du 1<sup>er</sup> juin sont encore un peu plus évolués et plus dégazés, et ne contiennent plus trace du liquide primitif. Ces observations, ainsi que l'accroissement du Th dans les roches totales au cours du mois de juin (Figure III-16), confirment que le magma se différencie rapidement et que l'alimentation du réservoir superficiel en magma primitif s'est arrêtée ou a sensiblement diminué. C'est en accord avec l'allongement progressif de la périodicité des fontaines, puis avec la fin de la séquence le 24 juin. Ensuite, l'activité de l'Etna cesse complètement pour deux mois. Les produits émis fin août au Cratère Sud-Est, puis en octobre et vers les derniers jours de novembre au Sud-Est et à la Bocca Nuova, sont de nouveau évolués (Th = 7,5-8,3 ppm ; [Joron et Clocchiatti, 2001]). Une nouvelle réalimentation du réservoir superficiel du SEC se manifeste deux mois avant l'éruption latérale de 2001, lors de nouveaux épisodes à fontaines de lave (Th ~7 ppm; Tableau III-1 et section III-1).

Ces variations importantes et rapides du thorium, et donc du taux de cristallisation fractionnée, impliquent que le réservoir alimentant le SEC dans cette période était de dimension modeste, évaluée à environ 50 millions de m<sup>3</sup> [Allard et al., en préparation]. De plus, la périodicité rapprochée des 64 fontaines suggère un 'toit' relativement superficiel pour ce réservoir, estimé à 1,5-2 km de profondeur sous le SEC [Allard et al., 2005]. Enfin, la remarquable périodicité des fontaines et leur déroulement reproductible indiquent un mécanisme cyclique opérant dans un système magmatique de géométrie plutôt constante. Le mécanisme proposé sur la base des différentes données obtenues, en particulier de la composition chimique des gaz émis (hauts rapports CO<sub>2</sub>/S et S/Cl; [Allard et al., 2005]), est celui d'une accumulation cyclique de bulles de gaz au toit du réservoir, conduisant à la formation d'une mousse de bulles (« foam ») qui, lorsqu'elle dépasse une épaisseur critique, coalesce brutalement et se vidange périodiquement [Allard et al., 2003, 2005, et en préparation]. Ce processus a été modélisé par Jaupart et Vergnolle [1988] et Philips et Wood [2001], et a été appliqué avec succès à l'interprétation des fontaines de lave périodiques du Kilauea, à Hawaii [Vergnolle et Jaupart, 1990]. Il rend effectivement bien compte de la séquence et de la dynamique des fontaines de



l'Etna en janvier-juin 2000. L'injection d'un magma primitif, plus chaud et plus riche en gaz, dans le système évolué qui était en place sous le SEC fin 1999 a probablement déstabilisé ce système, provoquant une convection turbulente, un probable mélange progressif des deux magmas, et favorisant un transfert préférentiel des bulles de gaz vers la partie supérieure du réservoir, avec développement périodique d'une mousse [Philips et Wood, 2001]. La quantité totale de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{S}-\text{Cl}$  apportée dans le réservoir par le magma primitif peut être estimée sur la base de nos données sur les inclusions vitreuses, connaissant le volume du réservoir et la quantité de magma émise. De même, le taux moyen de recharge en gaz de la mousse de bulles avant chaque fontaine peut être estimé si l'on connaît la quantité de gaz émise pendant les fontaines, rapportée à la durée des intervalles de repos [Vergnolle et Jaupart, 1990]. Ces calculs ont été effectués et seront présentés dans une publication en soumission [Allard et al., en préparation]. Pour exemple, le taux de recharge en gaz de la mousse de bulles avant l'éruption du 14 juin 2000 a été évalué à  $\sim 60 \text{ kg s}^{-1}$ , soit  $\sim 0,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  à la pression de confinement au toit du réservoir ( $\sim 50 \text{ MPa}$ , voir notre modélisation tenant compte du globule de sulfure au Chapitre V). Un tel taux est comparable aux taux d'accumulation en gaz ( $>40-90 \text{ kg s}^{-1}$ ) nécessaires pour déclencher les fontaines de lave du Kilauea [Vergnolle et Jaupart, 1990].

Les différences entre les mécanismes de dégazage magmatique lors des fontaines de lave du type de celle de 2000 et lors des éruptions latérales en système fermé sont modélisées au Chapitre IV. Elles mettent en évidence une influence importante de la saturation en soufre (globule de sulfure) sur l'évolution de cet élément dans le magma et sur le rapport S/Cl de la phase gazeuse. La dynamique de remontée du magma apparaît exercer un contrôle déterminant sur la saturation en soufre et la formation ou non du globule de sulfure.

# **Chapitre IV**

—

## **Modélisation**

**du dégazage de S, Cl et F  
en fonction de la pression  
et des dynamismes éruptifs**



Ce chapitre présente notre modélisation de l'évolution de S-Cl-F et des rapports S/Cl et C/F en fonction de la pression lors du dégazage et de la différenciation des magmas actuels de l'Etna en systèmes ouvert et fermé. Cette modélisation, établie à partir des données sur les inclusions vitreuses, s'appuie sur nos résultats présentés au Chapitre III et sur les quelques données précédemment disponibles couvrant la période d'activité 1983-1999. L'évolution modélisée des rapports S/Cl et C/F dans le magma et dans la phase gazeuse montre des différences significatives entre (i) les éruptions latérales du type 2001-2002 provoquées par l'intrusion de dykes indépendants des conduits centraux du volcan et (ii) les éruptions sommitales ou latérales liées aux conduits centraux. Parmi ces dernières, on distingue également des évolutions différentes en cas d'activité strombolienne ou de fontaines de lave. Ce modèle nous permet donc de caractériser les modes de dégazage en fonction de la pression, de la dynamique d'ascension des magmas et des styles éruptifs correspondants. En particulier, il nous permet d'interpréter les différences de mécanismes à l'origine des fontaines de laves observées en 1999-2002 à l'Etna. Enfin, il fournit une base de référence pour l'interprétation des variations des rapports S/Cl et Cl/F mesurées dans les émissions gazeuses du volcan lors des mêmes éruptions. Cette modélisation fait l'objet d'un article soumis à *Earth and Planetary Science Letters*, inclus dans le Chapitre. On en résume ci-après les principaux résultats et leurs implications.

## IV-1 Base de données

Pour cette modélisation, nous n'avons considéré que les inclusions vitreuses représentatives du nouveau magma alcalin qui alimente l'Etna depuis trois décennies. Ont été exclues toutes les inclusions antérieurement analysées dont le contenu en  $K_2O$  et les rapports  $K_2O/Cl$  et  $S/Cl$  traduisent un piégeage des trachybasaltes qui préexistaient dans le système d'alimentation (voir Chapitres I-4, III-1 et III-2). Ceci, afin de minimiser l'influence des hétérogénéités chimiques dues aux processus de mélange ou de 'mingling' des deux types de magma sur le modèle. Ci-dessous on rappelle brièvement les principales caractéristiques des inclusions en fonction des types d'éruption.

#### IV-1-1. Éruptions latérales contrôlées par des dykes intrusifs

Les données sont celles que nous avons obtenues sur les deux éruptions de 2001 et 2002-2003 (Chapitres III-1 et III-2). Rappelons que celles-ci, notamment la phase initiale de l'éruption de 2002, ont produit le magma basaltique le plus primitif ( $\text{MgO} > 7\%$ , EPSL-Fig.2a) observé depuis 140 ans, même si le gros des volumes émis était de composition trachybasaltique. Les inclusions des olivines les plus primitives ( $\text{Fo}_{82.5-79}$ ) représentent la composition initiale du magma dans le modèle ( $P \sim 400 \text{ MPa}$ ) et ses premiers stades d'évolution. Ses rapports initiaux S/Cl (2) et Cl/F (1,8) restent constants quand sa teneur en eau diminue de 3,5 à 2,2 % lors de sa différenciation et de son éventuel flushing par du  $\text{CO}_2$  profond vers  $\sim 200 \text{ MPa}$ . Jusqu'à ce stade, le liquide n'est jamais saturé vis à vis du globule de sulfure. Les golfes piégés dans les mêmes olivines nous montre l'évolution ultérieure du magma en cours d'ascension, associée à une forte perte en eau (1,3-0,3%) et en soufre (0,22-0,01%) mais une préservation de Cl et F qui s'enrichissent dans la fraction liquide (jusqu'à 0,26 et 0,15%, respectivement). Les verres de la matrice démontrent que le magma a perdu  $> 95\%$  de son eau, du soufre et du  $\text{CO}_2$  lorsqu'il atteint la surface. Le dégazage du chlore est plus superficiel, plus limité et plus variable : de  $\sim 22$  à  $35\%$  (EPSL-Fig.3b). Enfin, le dégazage maximum du fluor est évalué à 15% sur la base de la teneur des roches totales corrigées de la cristallisation.

#### IV-1-2. Activité strombolienne aux cratères sommitaux

Les données considérées ici concernent des scories provenant de l'activité du cratère Sud-Est en 1989-1990 [Métrich et al., 1993] ou dérivant du drainage de son conduit en 2001 (évent à 2700m, chapitre III-1). S'y ajoutent quelques données publiées sur les produits de l'activité de la Bocca Nuova en 1991 [Armienti et al., 1994] et en 1997 [Moretti, 2001], ainsi que de l'éruption latérale de 1983 qui draina les conduit centraux [Tanguy and Clocchiatti, 1983]. Les inclusions correspondantes montrent une influence mineure des magmas trachybasaltiques pré-1970, excepté quelques unes d'entre elles qui tendent à être plus pauvres en  $\text{K}_2\text{O}$  pour une teneur donnée en S.

Tous ces produits se distinguent par leur paragenèse minérale à olivine  $\text{Fo} < 75$ , titanomagnétite, pyroxène et plagioclase, typique des produits évolués et superficiels de l'Etna [e.g. Tanguy et Clocchiatti 1984, Armienti et al., 1994]. Leurs inclusions vitreuses représentent un magma évolué ( $\text{MgO} \leq 4\%$ , EPSL-Fig.2a), déjà dégazé en soufre (EPSL-

Fig.3a), mais néanmoins saturé vis à vis du globule de sulfure. Les verres de la matrice conduisent à évaluer un taux global de dégazage >95% (EPSL-Fig.3a) pour le soufre et de ~55% pour Cl (EPSL-Fig.3b).

### IV-1-3. Fontaines de lave sommitales

Les produits considérés proviennent des fontaines de lave au cratère Sud-Est en avril-juin 2000 (chapitre IV-3 et [Allard et al., en préparation]) et d'une fontaine le 4 février 1999 [La Delfa et al., 2001 ; Moretti, 2001]. Leurs magmas diffèrent par leur degré d'évolution (Th variant de 6,5 à 7,4 ppm) et leur minéralogie. Les inclusions vitreuses les plus primitives (MgO>5% ; ESPL-Fig. 2a), piégées dans des olivines Fo<sub>82-79</sub>, caractérisent les fontaines les plus énergétiques (4 février 1999 et 16 avril 2000). Leur contenu en S et Cl (ESPL-Fig. 3a-b) et leur rapport S/Cl sont comparables à ceux des produits des éruptions latérales de 2001 et 2002. Au contraire, les fontaines moins énergétiques (15 mai et 1<sup>er</sup> juin 2000) contiennent presque exclusivement des olivines Fo<75, qui ont piégé des liquides plus évolués, progressivement dégazés, mais saturés en soufre (globule de sulfure). Les verres de la matrice sont fortement dégazés tant en soufre (>95% ; EPSL-Fig.3a) qu'en chlore (55% ; EPSL-Fig.3b).

### IV-2. Présentation du modèle

Nous avons modélisé le dégazage de S, Cl et F en système ouvert et fermé.

1- En **système ouvert**, les bulles de gaz sont extraites dès leur formation, et l'évolution de la concentration d'une espèce volatile (Xi) dans le liquide peut être décrite par une distillation de Rayleigh:

$$X_i = X_{i0} \times f^{D_i-1} \quad (\text{eq. 1})$$

$X_{i0}$  est la concentration initiale de l'espèce (i),  $D_i$  son coefficient global de répartition entre la phase gazeuse et le liquide, et  $f$  la fraction restante de liquide lors de la différenciation (1- $f$  représente donc la proportion de cristaux sous forme de phénocristaux et de microlites), donnée par le rapport  $(K_2O)_0/(K_2O)$ . Dans un diagramme  $\ln(X_i)$  versus  $\ln(K_2O)$ ,  $D_i$  est déterminé par la pente de la relation linéaire (1-  $D_i$ ) qui rend le mieux compte de la distribution des échantillons.

2- En **système fermé**, les bulles restent en contact et en équilibre avec le liquide. La concentration de chaque espèce volatile à chaque étape d'évolution est calculée d'après l'équation de bilan de masse suivante :

$$X_i = X_{i0} / [D_i + (1-\alpha_0)f] \quad (\text{eq. 2})$$

$X_i$  et  $f$  sont définis comme dans l'équation (1), mais  $X_{i0}$  est ici la concentration initiale de l'espèce (i) dans le système *total* (liquide+vapeur),  $D_i$  est son coefficient global de répartition et  $\alpha_0$  représente la fraction massique de vapeur ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) coexistant initialement avec le liquide.  $D_i = \alpha D_i^*$ , où  $D_i^*$  est le coefficient de répartition instantané et  $\alpha$  la fraction massique de vapeur accumulée à chaque étape d'évolution  $f$ :

$$\alpha = \alpha_0 + [(X_{\text{H}_2\text{O melt}}/f) - X_{\text{H}_2\text{O melt}}] \quad (\text{eq. 3})$$

( $X_{\text{H}_2\text{O melt}}$ ) est la teneur en eau dissoute restant dans le liquide à chaque étape.  $X_{\text{H}_2\text{O melt}}$  a été pris à sa valeur moyenne de 3,4 % [Métrich et al., 2004; Spilliaert et al. sous presse]. La teneur en  $\text{CO}_2$  du magma primaire est estimée à 1,5 % [Allard et al., 1997]. Ainsi, on calcule que les liquides les plus primitifs piégés en inclusion à 400 MPa et 1140°C, et contenant ~3,4 % de  $\text{H}_2\text{O}$  et ~0,3% de  $\text{CO}_2$  (Chap. III- 1 et 2), sont en équilibre avec une phase gazeuse composée de 1,2%  $\text{CO}_2$  et 0,3%  $\text{H}_2\text{O}$  [Spilliaert et al., in press].  $\alpha_0$  est donc égale à ~ 0,015. Les valeurs de  $D_i$  dans ce processus ont été obtenues par ajustement maximal des courbes d'évolution aux données expérimentales dans les diagrammes  $\ln(X_i)$  versus  $\ln(K_2\text{O})$ .

En système fermé comme en système ouvert, le rapport entre deux espèces (i) et (j) dans la phase gazeuse est donné par la relation :

$$(X_i/X_j)_{\text{gas}} = (D_i/D_j) \times (X_i/X_j)_{\text{melt}}$$

Nous avons ainsi pu calculer les rapports S/Cl et Cl/F de la phase gazeuse à partir des rapports mesurés dans les inclusions et des coefficients globaux de répartition déduits des diagrammes  $\ln(X_i)$  versus  $\ln(K_2\text{O})$ . Le détail des calculs est donné dans l'article au paragraphe 4.

Comme décrit au Chapitre II, les pressions fluides totales ont été calculées à partir du contenu en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  des inclusions et du software *VOLATILECALC* de Newman et Lowenstern [2001]. Ce software, construit pour des basaltes moins riches en eau que ceux de l'Etna, est le seul de ce type actuellement à disposition. Ses limites ont été décrites précédemment. Les incertitudes introduites sur les pressions calculées sont significatives dans le domaine des pressions >300 MPa, mais sont comparables aux incertitudes sur les données analytiques aux

pressions très inférieures où commence l'exsolution significative du soufre (<135 MPa, Chapitre III) puis celles de chlore et du fluor.

### **IV-3. Evolution de S, Cl, F dans le magma et variation des rapports S/Cl et Cl/F dans la phase gazeuse.**

A partir des équations que nous venons de présenter, nous avons modélisé, en systèmes ouvert et fermé, l'évolution (i) de S, Cl et F dans les magmas issus des éruptions latérales (EPSL-Fig.4a, Fig.4b et Fig.5, respectivement), et (ii) de S et Cl dans les magmas issus des éruptions sommitales (EPSL-Fig.4c et Fig.4d). Nous avons ensuite modélisé, dans les deux cas, la variation du rapport S/Cl dans les gaz en fonction de l'évolution chimique du magma, de la pression de saturation en fluide ( $P_{H_2O}+P_{CO_2}$ ) et donc de la profondeur sous les cratères. L'évolution du rapport Cl/F (et S/F) n'est modélisée que dans le cas des éruptions latérales (EPSL-Fig.7).

#### **IV-3-1. Profondeurs d'exsolution de S, Cl et F**

Nos résultats permettent de déterminer les pressions (et profondeurs) d'exsolution initiale du soufre, du chlore et du fluor dans les magmas basaltiques de l'Etna. Nous montrons, tout d'abord, que le soufre peut être faiblement fractionné dans la phase gazeuse pour des pressions  $\geq 135$  MPa, ceci restant dans la limite de l'erreur. A partir de 135 MPa, l'exsolution du soufre devient significative. A cette pression S est encore majoritairement dissous sous forme sulfate. Le chlore, quant à lui, n'est faiblement fractionné dans la phase gazeuse que pour des pressions  $\leq 100$  MPa ( $D_S/D_{Cl} \sim 10$ ). Ainsi, dans l'intervalle 135-100 MPa, seuls les rapports  $CO_2/S$  peuvent fournir des informations sur les profondeurs de séparation éventuelle des bulles de gaz. Le stade tardif de dégazage du soufre et du chlore dépend alors de la dynamique de remontée et d'éruption du magma dans les conduits superficiels. Il se produit :

- à des pressions  $\leq 10$  MPa ( $\leq 400$  m sous les cratères) lors de la remontée rapide et en système fermé des magmas lors des éruptions latérales de 2001 et de 2002 ;
- à une profondeur légèrement supérieure (1 km sous les événements, soit  $\sim 20$  MPa), lorsque le magma remonte lentement ou stagne et cristallise dans les parties superficielles des conduits centraux, l'état d'équilibre entre magma et phase gazeuse semblant être atteint.



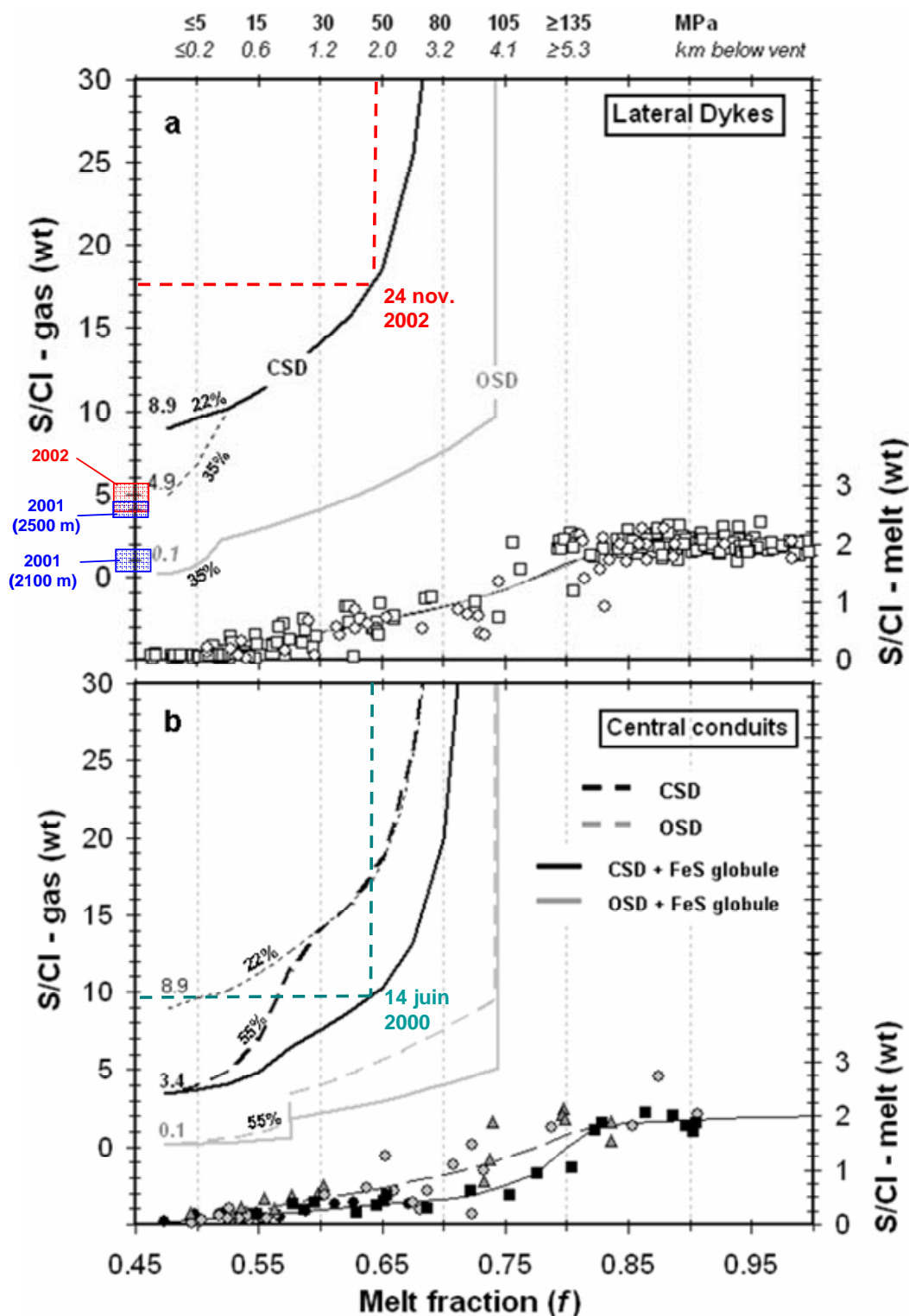


Figure IV-1. Evolution des rapports S/Cl dans le magma et dans les gaz en fonction de l'évolution de la composition chimique du magma et de la pression de saturation en fluide ( $P_{H_2O} + P_{CO_2}$ ) : (a) cas des éruptions latérales contrôlées par des dykes intrusifs, et (b) cas de l'activité sommitale. Les valeurs reportées au bout des courbes représentent les rapports calculés dans les gaz émis en surface. Les pourcentages sur les courbes représentent le taux de dégazage du chlore utilisé pour dans notre modélisation. Les rapports S/Cl mesurés in situ, par OP-FTIR, dans les gaz sont reportés ici pour les éruptions de 2001 [Allard et al., 2001] et de 2002 [Andronico et al., 2005], ainsi que pour un épisode de fontaine de lave survenu en 2000 [Allard et al., 2005].

Le dégazage du fluor est plus difficile à modéliser, du fait de l'absence de données sur les verres matriciels. Nous avons ici utilisé sa concentration mesurée dans les roches totales, corrigée du taux d'évolution du magma indiqué par  $K_2O$ . Lors de la remontée rapide du magma en système fermé, l'exsolution du fluor ne se produit qu'à des pressions  $\leq 10$  MPa ( $\leq 400$  m sous les cratères). Remarquons que cette limite coïncide avec le dernier stade d'exsolution de S et Cl dans les systèmes latéraux.

### IV-3.2 Evolution modélisée du rapport S/Cl dans les gaz en fonction des éruptions

De manière générale, que l'on considère le cas des dykes latéraux ou celui des conduits centraux, la modélisation du dégazage en système ouvert (OSD ; Figures IV-1a et b) conduit à calculer des rapports S/Cl très bas ( $\sim 0.1$ ) dans les gaz en surface et ne peut donc expliquer ni le rapport S/Cl moyen ( $\sim 2.5 \pm 0.5$ ) mesuré dans le panache sommital, ni les rapports S/Cl mesurés pendant les éruptions latérales et sommitales, comme cela est présenté ci-dessous.

La modélisation en système fermé conduit à des valeurs finales du rapport S/Cl dans la phase gazeuse qui diffèrent suivant les conditions de remontée et la composition du magma. Deux paramètres, qui dépendent de la dynamique de remontée du magma, jouent un rôle déterminant : (i) la saturation temporaire du magma en sulfure, dans le cas d'une remontée lente, et (ii) la proportion de chlore dégazée au moment de l'éruption.

Dans le cas des éruptions latérales, le dégazage en système fermé (CSD) du magma basaltique non saturé en sulfure et initialement riche en eau fait varier le rapport S/Cl de la phase gazeuse de  $>30$  à 10 entre 100 et 10 MPa (Figure IV-1a). A la surface ( $P < 10$  MPa), le rapport est contrôlé par le dégazage syn-éruptif, mais variable du chlore : il varie de 8,9 à 4,9 pour une perte totale en Cl de 22 et 35%, respectivement (Figure IV-1a).

Le cas des conduits centraux est plus complexe. La remontée en système fermé et l'éruption d'un magma primitif suivra le même chemin de dégazage que celui décrit pour les éruptions latérales. La différence essentielle réside dans le taux d'exsolution final du chlore qui atteint 55% (Figure IV-1b) et conduit à calculer un rapport S/Cl final de 3,4, significativement plus bas que celui calculé pour les éruptions latérales. En revanche, les magmas qui stagnent, ou remontent lentement dans les conduits centraux, cristallisent significativement à pression modérée ou faible, sont partiellement dégazés et saturés en sulfure. La formation de globules de sulfure a pour effet d'abaisser la teneur en soufre du liquide et, en conséquence, affecte drastiquement le rapport S/Cl de la phase gazeuse. Cette

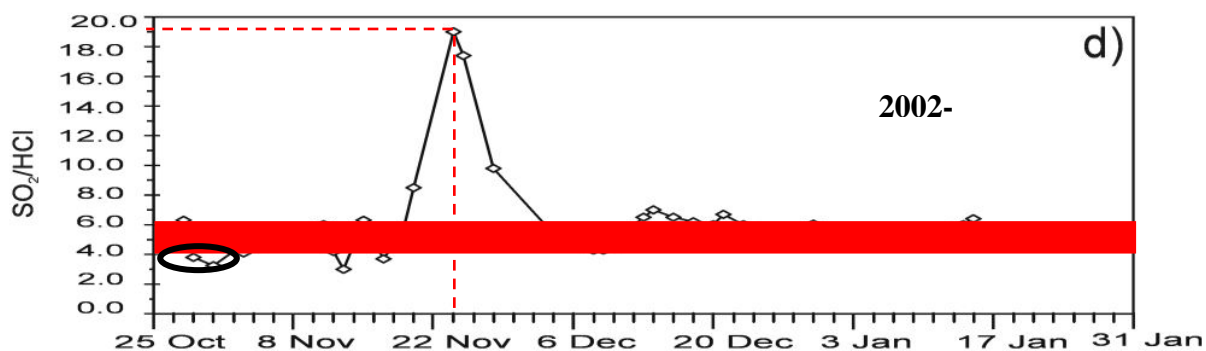
évolution est bien caractérisée entre 100 et 20 MPa (Figure IV-1b). Sinon, la valeur finale du rapport S/Cl dans le gaz à la surface est également de 3,4 (Figure IV-1b).

### IV-3-3. Interprétation des rapports S/Cl mesurés par télédétection dans les émissions gazeuses

Les rapports S/Cl et Cl/F modélisés pour la phase gazeuse ont jusqu'ici été donnés en poids, afin de pouvoir les comparer directement au rapport mesuré dans le magma (inclusions vitreuses). Sur la base de notre modélisation, on examine ci-dessous les rapports qui ont été mesurés dans les gaz lors de différentes éruptions, lesquels sont généralement exprimés en mole ( $S/Cl_{\text{poids}} \times 1,09 = S/Cl_{\text{moles}}$ ;  $Cl/F_{\text{poids}} \times 0,54 = Cl/F_{\text{moles}}$ ).

#### IV-3-3-1. Éruptions latérales

*Eruption de 2002-2003.* La Figure IV-2 montre les variations du rapport  $SO_2/HCl$  mesuré dans les gaz émis aux bouches éruptives du flanc sud pendant l'éruption de 2002-2003. La valeur moyenne du rapport molaire S/Cl mesurée au cours de l'éruption est de  $5 \pm 1$  (bande rouge dans la Figure IV-2), soit  $4,6 \pm 1$  en poids (bande rouge dans la Figure IV-1a).



**Figure IV-2.** Variations du rapport molaire  $SO_2/HCl$  mesuré par OP-FTIR dans les émissions gazeuses des bouches éruptives sur le flanc sud au cours de l'éruption de 2002-2003 [Andronico et al., 2005]. La valeur moyenne de  $5 \pm 1$  est compatible avec un taux de dégazage du chlore variant de  $\pm 10\%$  par rapport à sa valeur moyenne de 35%, contraintes par nos données dans le cas d'un CSD.

Cette valeur est typiquement reproduite dans notre modèle par une remontée du magma primitif en système fermé (CSD), et pour un taux de dégazage moyen du chlore de  $\sim 35\%$  (Figure IV-1a). Il y a donc un très bon accord entre le rapport S/Cl mesuré pendant l'éruption et notre interprétation de celle-ci basée sur les teneurs en eau et  $CO_2$  (Chapitre III).

On remarque, cependant, que des valeurs un peu inférieures du rapport molaire S/Cl ( $\sim 3,5$ ) ont été mesurées certains jours, plus particulièrement lors des puissantes fontaines de lave du 29 octobre 2002 (Figure IV-2). Ces valeurs s'expliquent simplement par un taux de dégazage du chlore plus important ( $\geq 55\%$ ), à mettre en relation avec un taux de fragmentation plus élevé du magma qui favorise le transfert de Cl dans la phase gazeuse. Notons à ce sujet que les rapports S/Cl mesurés par spectroscopie OP-FTIR sont ceux de l'enveloppe externe d'une fontaine, où le magma est le plus fragmenté (cendres). Au cœur de la fontaine, où la fragmentation est moindre (blocs et scories), on pourrait s'attendre à ce que le dégazage du chlore soit moins extensif et donc que le rapport S/Cl soit un peu supérieur à ce qu'il est dans l'enveloppe externe.

La Figure IV-2 montre aussi un accroissement spectaculaire du rapport S/Cl dans les émissions éruptives entre la mi-novembre (6) et le 24 novembre (pic à 19, soit 17,5 en poids). Cette augmentation graduelle et substantielle du rapport S/Cl indique une séparation gaz-magma à profondeur croissante. D'après notre modèle, la valeur maximale atteinte peut être expliquée par une remontée du magma primitif en système fermé jusqu'à une profondeur comprise entre 1,5 et 2 km (50 MPa) sous les bouches éruptives, puis par un transfert différentiel de bulles de gaz depuis ce niveau (Figure IV-1a).

*Eruption de 2001.* Durant cette éruption, l'évolution du rapport  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  diffère selon la bouche éruptive (Figure IV-3). Au niveau de la bouche supérieure (LV2, 2550 m), les valeurs du rapport varient entre 3 et 5 en mole (Figure IV-3). La valeur de 5 ( $\sim 4,5$  en poids ; Figure IV-1a) implique l'ascension du magma primitif en système fermé, avec un taux de dégazage final du Cl de  $\sim 35\%$ . On constate que les rapports les plus bas (3-4 en mole) sont mesurés dans les fontaines les plus puissantes du mois de juillet 2001. Ceci confirme notre interprétation selon laquelle les rapports S/Cl plus faibles mesurés par OP-FTIR lors des fontaines les plus énergétiques reflètent un taux maximum de perte en Cl plus élevé ( $\sim 55\%$ ), dû à une plus forte fragmentation du magma qui dégaze en système fermé. Au même moment le flux de  $\text{SO}_2$  atteint son maximum (20000 t/j), en cohérence avec l'arrivée et l'émission d'un magma primitif riche en soufre et non dégazé au préalable.

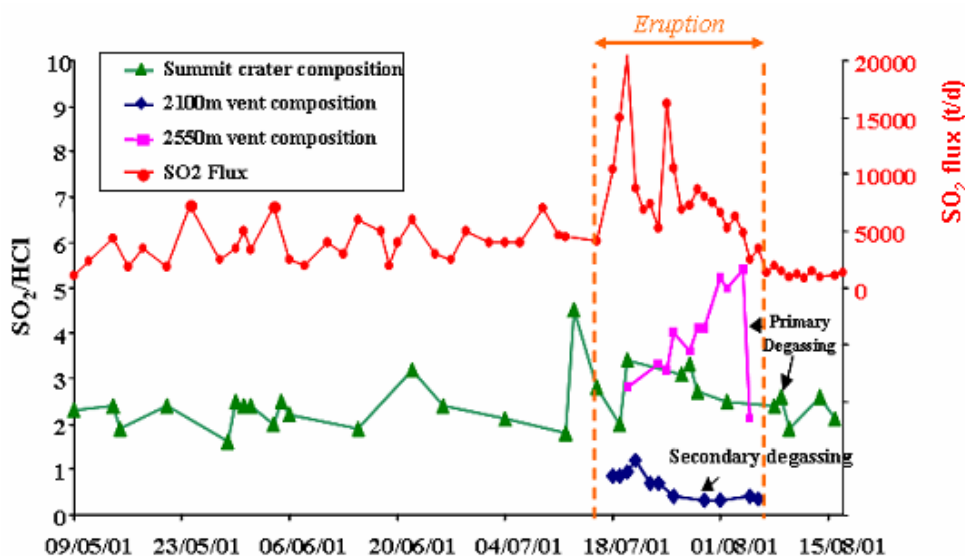


Figure IV-3. Variations du rapport molaire  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  et du flux de  $\text{SO}_2$  dans les émissions gazeuses de l'Etna entre mai et août 2001 [Allard et al., 2001]. Noter la variation opposée du rapport  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  aux bouches éruptives LV1 (2100m) et LV2 (2550m) pendant l'éruption latérale de juillet-août.

L'évolution de la composition de la phase gazeuse au niveau de la bouche inférieure (LV1, 2100 m) est complètement différente (Figure IV-4). Celle-ci montre une diminution très rapide des rapports molaires  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  et  $\text{SO}_2/\text{HF}$  au cours de l'éruption, depuis  $\sim 2$  jusqu'à 0,4, qui indique un appauvrissement graduel en soufre suivant une distillation de Rayleigh (courbe en pointillés dans la Figure IV-4 ; [Allard et al., 2001]).

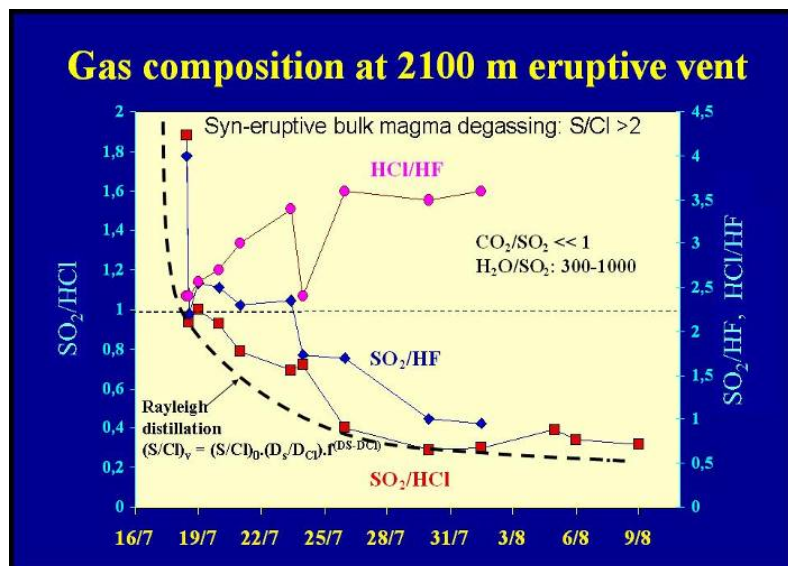


Figure IV-4. Evolution de la composition de la phase gazeuse au niveau de la bouche à 2100 m. [Allard et al., 2001] On note la décroissance des rapports  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  et  $\text{SO}_2/\text{HF}$  modélisée suivant un processus de distillation de Rayleigh (système ouvert).

En se reportant aux courbes d'évolution que nous avons calculées dans la Figure IV-1a, l'intervalle de variation du rapport S/Cl en poids (1,8-0,4) indique une ouverture très superficielle du système, avec séparation des gaz qui s'échappent à la bouche supérieure,

laissant le magma qui fait éruption de plus en plus pauvre en soufre. Ceci est également confirmé par les valeurs des rapports massiques Cl/F (1,4-2,0) et S/F (2-0,5), qui sont en accord avec le processus d'OSD que nous avons modélisé en EPSL-Fig.7

#### ***IV-3-3-2. Les fontaines de lave sommitales***

Nous nous sommes focalisés ici sur la fontaine de lave, particulièrement bien étudiée, du 14 juin 2000 au cratère Sud-Est [Allard et al., 2005]. Cet événement est le 63<sup>ème</sup> du cycle de 64 fontaines de lave qui se sont produites entre janvier et juin 2000. Il a été attribué à la vidange d'une mousse de bulles accumulée au toit d'un réservoir superficiel sous le cratère [Allard et al., 2005], selon le modèle proposé par Jaupart et Vergnolle [1988]. Le rapport S/Cl mesuré dans la fontaine de lave par spectroscopie OP-FTIR est élevé (10 en mole, 9,3 en poids) et bien supérieur au rapport S/Cl qu'aurait produit un pur dégazage en système fermé (Figure IV-1b).

Tant la géochimie des produits émis que leur minéralogie indiquent que le magma stocké évoluait rapidement par cristallisation fractionnée à partir de fin mai-début juin 2000 [Allard et al., 2003, et en préparation] et représente le terme trachybasaltique, partiellement dégazé et saturés vis à vis du globule de sulfure, caractéristique de la partie superficielle des conduits centraux (Chapitre III). Notre modélisation pour les magmas saturés vis à vis du sulfure (Figure IV-1b) indique qu'un rapport S/Cl de  $\sim 9$  (pds) correspond à une pression d'accumulation des bulles de  $\sim 45$  MPa, soit  $\sim 1,8$  km de profondeur sous le cratère Sud-Est. Pour préserver ce rapport dans les gaz de la fontaine, comme il a été mesuré, il faut donc que la mousse de bulles soit remontée directement de cette profondeur, sans interagir (ou au minimum) avec des bulles formées plus superficiellement dans le conduit.

En résumé, la variation du rapport S/Cl dans les émissions gazeuses et la nature des produits solides associés apportent de fortes contraintes sur les mécanismes à l'origine des fontaines de laves. Dans le cas de l'Etna étudié ici, les fontaines sont soit générées par extrusion et dégazage en système fermé du magma basaltique riche en eau qui remonte d'une profondeur  $>10$  km sous le niveau de la mer (cas des fontaines de 2001 et 2002), soit déclenchées par accumulation et transfert différentiel d'une mousse de bulles à partir d'un magma stagnant très superficiellement (fontaine du 14 juin 2000). Dans ce cas l'évolution modélisée du rapport S/Cl dans les gaz permet de contraindre la profondeur de séparation de la phase gazeuse.



**IV-3-3-3. L'activité de dégazage persistant aux cratères sommitaux**

Le régime dominant de l'Etna consiste en de fortes émissions gazeuses aux cratères sommitaux sans extrusion significative de magma, et produisant de forts flux de  $\text{SO}_2$  (en moyenne  $5 \times 10^3 \text{ t d}^{-1}$  entre 1975 et 2001 ; [Allard et al., 1991 ; Caltabiano et al., 1994 ; Bruno et al., 1994, 1999 ; Allard, 1997 ; Allard et al., 2001]). Pour alimenter ces flux de gaz élevés, sans magma émis, un dégazage intrusif est nécessaire. Il implique un système convectif, permettant la remontée de magma riche en soufre à proximité de la surface et le recyclage vers le bas du magma dégazé, plus dense, [Allard, 1997]. La production de gaz en surface est alors limitée par le taux auquel le magma riche en éléments volatils est fourni à la cellule de convection et, dans les conditions d'un dégazage persistant, cette dernière devrait contenir autant de magma dégazé que de magma non dégazé.

Bien qu'il ait été construit pour interpréter les compositions des émissions gazeuses lors de périodes éruptives, notre modèle permet d'apporter de nouvelles contraintes concernant le régime de dégazage persistant observé aux cratères sommitaux. Ce dégazage non-éruptif continu produit des émissions gazeuses ayant un rapport molaire  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  variant globalement entre 1,7 et 3,7 (en moyenne  $2,5 \pm 0,7$  ; [Allard, 1999 ; Allard et al., 2001 ; Caltabiano et al., 2003]).

Dans le cadre de notre étude, nous considérerons ici un set de valeurs représentatives ( $\text{S/Cl} = 3$  ;  $\text{S/F} = 9$  ;  $\text{Cl/F} = 3$ ) mesurées dans le panache sommital par spectroscopie OP-FTIR [Burton et al., 2003].

Les pressions d'exsolution initiale de F et Cl permettent de contraindre les profondeurs des volumes de magma alimentant le dégazage du fluor et du chlore. Dans les conduits centraux, l'ensemble du fluor ainsi que la majeure partie du chlore sont exsolvés entre  $\leq 20 \text{ MPa}$  (soit  $\leq 800 \text{ m}$  de profondeur sous les cratères) et la surface. Les données obtenues sur les inclusions vitreuses et les verres matriciels, corrigées de la différenciation, permettent de calculer les fractions massiques des différentes espèces volatiles dans cet intervalle de pression : 0,045% de F, 0,115% de Cl et 0,033% de S, et donc d'obtenir des rapports molaires S/Cl, S/F et Cl/F respectivement de 0,32, 0,46 et 1,4 pour la phase gazeuse exsolvée. Afin d'expliquer les rapports mesurés de 3, 9 et 3 à la surface, cette phase gazeuse superficielle doit être mélangée avec des bulles riches en S et Cl dérivant d'un magma dégazant plus profondément ( $> 20 \text{ MPa}$ ). Un simple bilan de masse nous permet alors d'affirmer que la phase gazeuse profonde possède un rapport molaire S/Cl de 9 et contribue à  $\sim 35\%$  de la phase gazeuse totale en surface, 65% de cette dernière provenant de  $\leq 20 \text{ MPa}$ .

D'après les modélisations que nous avons effectuées (Figure IV-1a et b), un rapport S/Cl de 9 correspond à une remontée du magma en système fermé puis séparation des bulles de gaz à 50 MPa (soit 2 km sous les cratères). Cette profondeur « magique » de 2 km, déjà obtenues sur la base des données OP-FTIR de l'éruption de 2002 (Figure IV-1a) et du 14 juin 2000 (Figure IV-1b), correspond à la transition entre l'édifice volcanique et le substratum sédimentaire [e.g. Lentini, 1982] pouvant avoir favorisé la stagnation temporaire du magma et la séparation gaz-liquide. Cette valeur du rapport S/Cl (9) peut donc être expliquée de 2 façons (EPSL-Fig.9) : (i) elle reflète la remontée en système fermé du magma basaltique riche en constituants volatils qui finalement relâche sa phase gazeuse lorsqu'il atteint la base de l'édifice, ou (ii) ce rapport intègre la contribution de bulles de gaz se séparant à plus grandes profondeurs du magma parent. A 50 MPa, ce magma contiendrait seulement 0,08% de S dissous si le magma est saturé vis à vis du globule de sulfure ou 0,14% si ce n'est pas le cas. Ainsi, entre 85 et 65% du soufre émis à la surface sous forme gazeuse proviendrait de sous la pile volcanique. Sachant que le soufre commence à s'exsoler pour des pressions  $\leq 140$  MPa, les bulles riches en soufre ne peuvent alors remonter que de profondeurs comprises entre 5 et 2 km sous les cratères. La majorité du chlore ( $\geq 90\%$ ) dégazant dans les conduits volcaniques ( $\leq 20$  MPa), les bulles de gaz profondes doivent posséder un rapport très élevé ( $S/Cl \gg 30$  à 100 MPa ; Figure IV-1a et b). Notez qu'un pur processus en système ouvert à 100 MPa produirait une phase gazeuse avec un rapport S/Cl trop faible et donc ne permet pas d'expliquer les données. Il est également plus plausible que le magma remonte en système fermé jusqu'à des faibles profondeurs dans le système sub-volcanique, avant que les bulles ne puissent se séparer et migrer différenciellement.

Afin de maintenir le dégazage persistant aux cratères sommitaux, le transfert différentiel de gaz à travers les conduits centraux doit être efficace. Un tel processus pourrait être facilité par la forte perméabilité du magma. Sur la base de nos données concernant les inclusions vitreuses, nous avons calculé que la vésicularité du magma atteignait 40% à 100 MPa et 60% à 50 MPa dans des conditions de remontée du magma en système fermé (EPSL-Fig.9). De telles valeurs sont amplement suffisantes pour promouvoir le transfert différentiel de gaz, ainsi favorisé par coalescence et inter-connection des bulles entre elles [e.g. Klug and Cashman, 1996 ; Blower, 2001 ; Gardner et al., sous presse]. Le flux de gaz profond peut alors se rééquilibrer lors de sa remontée avec le magma résidant dans les conduits, favoriser la diffusion de Cl vers la phase gazeuse [Gardner et al., sous presse], et finalement se mélanger avec des bulles se formant à partir du magma superficiel.



Néanmoins, si seul ce processus était en jeu, la colonne supérieure de magma (800 m sous les cratères ; EPSL-Fig.9) s'appauvrirait rapidement en fluor et en chlore. Le renouvellement du magma est donc nécessaire afin de maintenir les flux massiques et les rapports molaires de S, Cl et F à la surface. En d'autres termes, le magma riche en constituants volatils doit continuellement alimenter le système superficiel et environ la même quantité de magma dégazé non-érupté doit être recyclé par convection. Ainsi, convection et perméabilité pourraient agir de concert afin de maintenir le dégazage excédentaire observé à l'Etna.

#### IV-4. Conclusions

Nos résultats apportent des contraintes sur les pressions d'exsolution de S, Cl et F, ainsi que sur l'évolution des rapports S/Cl, Cl/F et S/F dans la phase gazeuse en fonction des dynamismes éruptifs.

Le soufre dégaze significativement à partir de ~135 MPa, alors que Cl ne commence à s'exsoudre qu'à partir de 100 MPa et en plus faibles proportions. Si cette profondeur d'exsolution du chlore relativement élevée est liée à la forte teneur en eau des magmas de l'Etna ( $\geq 3,4\%$ ), alors cette observation pourrait s'appliquer aussi aux magmas basaltiques d'arc. Le stade de dégazage tardif de S et Cl ( $\leq 20$  MPa) est fortement contrôlé par la dynamique de remontée et de dégazage du magma, conduisant à un taux de dégazage total  $>95\%$  pour S et variant de 22 à 55% pour Cl.

L'exsolution du fluor se produit à basse pression ~ 10 MPa, et son taux de dégazage ne dépasse pas 15%.

Le rapport S/Cl moyen (~5 en poids) mesuré dans les émissions gazeuses au cours de l'éruption de 2002 est caractéristique de la remontée et du dégazage en système fermé du magma basaltique-trachybasaltique actuel de l'Etna, riche en constituants volatils. Cette conclusion est en accord avec celle émise à partir de l'évolution des teneurs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dans le chapitre précédent. Cependant, une forte fragmentation du magma favorise le dégazage syn-éruptif du Cl, ce qui permet d'expliquer les rapports S/Cl relativement plus bas (~3,2) mesurés lors des fontaines les plus énergétiques en juillet 2001 et le 29 octobre 2002.

Dans le cas d'un dégazage en système fermé du magma saturé vis à vis du globule de sulfure, l'évolution modélisée du rapport S/Cl dans la phase gazeuse permet de contraindre la pression (~45 MPa) et la profondeur (~1,8 km) d'accumulation de la mousse de bulles à l'origine de la fontaine de lave du 14 juin 2000. Plus généralement, et comme le vérifie notre

modélisation, le rapport S/Cl dans les gaz d'une fontaine fournit une contrainte forte sur le mécanisme source de celle-ci.



## **S-Cl-F degassing pattern of water-rich alkali basalt: modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano.**

**Nicolas Spilliaert<sup>a</sup>, Nicole Métrich<sup>a,\*</sup>, Patrick Allard<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> *Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Saclay, France*

<sup>b</sup> *Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), Catania, Italy*

### **Abstract**

The degassing pattern of water-rich alkali basalts is poorly known but can be assessed by studying volatiles dissolved in natural samples. Mount Etna is a typical volatile-rich alkali basaltic volcano where a robust data set has been obtained for volatiles (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S, Cl, F) dissolved in olivine-hosted melt inclusions. Based on data for central conduit eruptions in the period 1989-2000 and two lateral dyke eruptions in 2001 and 2002, here we model the pressure-related degassing behaviour of S, Cl, F during decompression, differentiation and eruption of water-rich Etna magmas in function of eruptive styles. The vapour-melt partition coefficients of S, Cl, F during either open or closed system degassing are derived from best fitting of melt inclusion data for each step of magma evolution, while pressures are obtained from the co-dissolved content of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>.

Sulphur, chlorine and fluorine display a contrasted exsolution sequence on Etna, starting at pressure of  $\leq 140$  MPa,  $\sim 100$  MPa and  $\leq 20$ -10 MPa and resulting in bulk magma loss of  $>95\%$ , 22-55%, and  $\sim 15\%$ , respectively. Pure open system degassing starting from 100 MPa produces surface gas with very low final S/Cl ratio ( $<0.2$ ) and is unable to explain gas compositions measured during either lateral dyke or central conduit eruptions. Instead, closed-system decompression of volatile-rich basaltic melt rising from  $>13$  km depth below vents well accounts for S, Cl, F degassing and the time-averaged S/Cl molar ratio of  $5 \pm 1$  (corresponding to 35% bulk Cl loss) measured in gas emissions of 2002-type lateral dyke eruptions. Stronger magma fragmentation during most energetic fountaining phases enhances Cl release (55%) and produces lower bulk S/Cl ratio of 3.7, as actually measured during 2001 and 2002 eruptions. Instead, pre-eruptive gas-melt separation leads to increased S/Cl and S/F ratios in surface gas. For example, the S/Cl ratio of 19 measured on 24 November 2002 indicates a differential bubble rise from  $\sim 50$  MPa, or  $\sim 2$  km depth below the vents. In the central conduits of Etna, common sulphide saturation of the magma and more extensive

chlorine loss generate distinct S/Cl evolution path and bulk surface ratio in closed system. Under these conditions, the S/Cl ratio of 10 measured in a June 2000 summit lava fountain requires pre-eruptive gas separation and accumulation at ~2 km depth below the crater. This ‘magic’ depth corresponds to the transition between the volcanic pile and its sedimentary basement, where temporary ponding of highly vesicular (60%) magma may favour bubble-melt separation. Finally, we show that the non-eruptive, excess gas discharge through Etna summit craters involves a mixed supply from both shallow conduit magma degassing and a separate flow of S-rich gas bubbles rising from the sub-volcanic plumbing system. In addition to high magma permeability, continuous replenishment of the volcanic conduits and convective drain back of the non-erupted degassed magma are needed to sustain this excess gas discharge.

Our modelling thus provides a new reference background for future routine monitoring of Mount Etna gas emissions with remote sensing techniques. In particular, we verify that the S/Cl/F ratios of emitted gases, combined with chemical and mineralogical analysis of solid products, allow us to discriminate the source mechanism of a lava fountain. More broadly, the conclusions drawn for S, Cl and F degassing on Etna may apply to other basaltic volcanoes whose magmas are rich in water and carbon dioxide.

*Keywords:* Mt Etna, volatiles, magma degassing, eruptive mechanisms, modelling

**\*Corresponding author:**

Dr. Nicole Métrich  
Laboratoire Pierre Sue, CEA-CNRS  
CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France.  
Tel: 33 1 69 08 85 11  
Fax: 33 1 69 08 69 23  
E-mail: nicole.metrich@cea.fr

## 1. Introduction

Sulphur, chlorine and fluorine are three important volatile components of magmas and volcanic gas emissions, besides water and carbon dioxide. In addition to influencing melt properties and phase relations [1], in magmatic fluids they form acid gas species ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , etc.) and metallic compounds that are directly involved in the impact of volcanic eruptions upon the environment and the climate [2], as well as in the genesis of igneous ore deposits (e.g. [3]). Moreover, variations of S/Cl/F chemical ratios in volcanic gases are amongst recognised precursory signals of eruptions (e.g. [4-8]). Hence, it is of broad interest to determine the initial abundances of these three elements in magmas and their behaviour during magma degassing processes. This can be done by measuring their dissolved content in melt inclusions entrapped in crystals that form during magma rise and differentiation (e.g. [9]) and, complementarily, by measuring their concentration ratios and mass output in volcanic gas emissions.

Basaltic volcanoes are particularly well suited for such measurements. They erupt primitive magmas that often contain deeply-formed olivine crystals with ubiquitous melt inclusions. They also display a great variety of degassing regimes and eruptive manifestations (from quiescent lava effusions to lava fountains), and are quite accessible even during eruptions. Paradoxically, however, the abundances of S, Cl and F in basaltic magmas were scarcely measured in a systematic way (e.g. [10-12]) and, even less, with simultaneous determination of water and carbon dioxide, the two main volatile components that allow pressure to be determined [13,14]. Consequently, the pressure-related behaviour of S, Cl and F during basalt ascent and degassing still remains poorly constrained. Moreover, most available information for S and/or Cl (rarely F) pertain on water-poor basalts from mid-ocean ridges (e.g. [15-17]) and hot spots (e.g. [10,18,19]), in which sulphur and halogens exsolve at low pressure  $\leq 10$  MPa (e.g. [19,20,21]) and thus track shallow degassing processes. Apart from a few data for more hydrous tholeiites or basaltic andesites from subduction zones (e.g. [22] for a review), there exist almost no data for S, Cl and F in water-rich basalts of alkaline composition, excepting those obtained on Mount Etna [14,23-26]. Now, sulphur, chlorine and fluorine can be expected to exsolve at greater depth and in a more complex way during the decompression of such basalts which, additionally, can dissolve abundant carbon dioxide and early coexist with a  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -rich gas phase (e.g. [27]).

Here we present the first pressure-related model for the degassing of S, Cl and F during the ascent, differentiation and eruption of Etna basalts, which initially contain  $\geq 3.5$  wt%  $\text{H}_2\text{O}$

[14,25] and  $\geq 1.5$  wt% CO<sub>2</sub> [28]. Using the most updated database for both H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, Cl and F dissolved in their olivine-hosted melt inclusions, we have modelled the evolutions of S, Cl and F in the melt and the gas phase during either open or closed system degassing and in function of the different eruption styles. The melt inclusion data refer to summit eruptions in the period 1983-1999 [24,30-33] and, for most of them, to powerful eruptions that occurred in the period 2000-2002, including: i) a series of lava fountains at Southeast summit crater (SEC) in 2000 [26,29] and ii) two flank eruptions in 2001 and 2002 [14,25], with here addition of new results for fluorine in 2002 products.

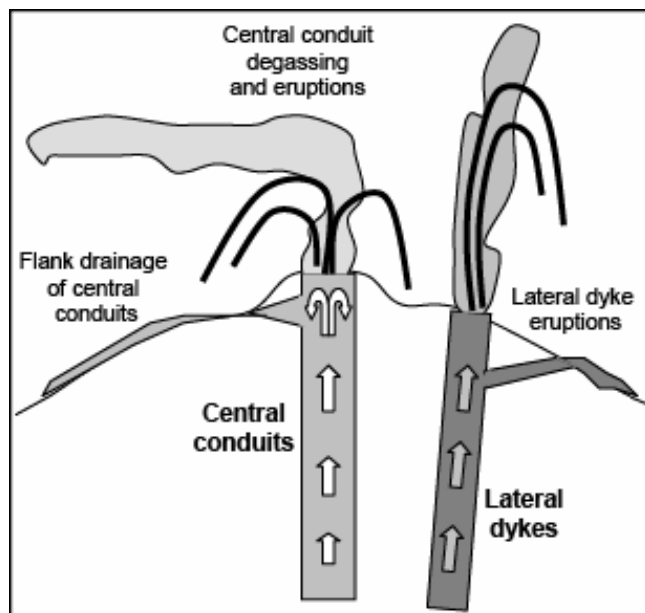
The results allow us to constrain the initial depths of exsolution of S, Cl and F in Etna magma and to distinguish their different degassing patterns in function of the dynamics of magma ascent and eruption types, depending on whether the magma erupts across the central volcanic conduits or through lateral dykes that bypass these conduits. Our modelling then allows us to discuss and interpret the variations of S/Cl/F ratios measured in Etna gas emissions during the 2000-2002 eruptive period [6-8,34,35] or previously [36,37]. Finally, the potential implications of our conclusions for Etna to other basaltic volcanoes erupting water-rich alkali-basalts are examined.

## 2. Volcanological framework

Mount Etna, in eastern Sicily, is a very active strato-volcano erupting OIB-type alkali basaltic lavas at near the collision boundary of African and Eurasian continental plates [38]. Its summit eruptions range are quite explosive, ranging from Strombolian dynamisms to lava fountains and rarer paroxysmal (sub-Plinian) events, and its fissure flank lava effusions periodically threaten the densely inhabited surroundings [39]. But the most prominent manifestation of Etna is the voluminous plume emission of magmatic gases that continuously arises from its summit craters, contributing an important fraction of the global emissions by subaerial volcanism [40-43]. This huge degassing and the relatively high explosivity of eruptive manifestations on this volcano are determined by the remarkable richness in volatiles ( $\geq 4$  wt% [14,24-26]) of Etna alkaline magmas, compared to alkali basalts elsewhere.

Since the early seventies, the activity of Etna has increased importantly [44] and the erupted lavas have gradually become more basic, selectively enriched in alkalis and radiogenic isotopes (Sr, B), but relatively poorer in Cl than former lavas (see reviews in [14,45]). It was recently demonstrated that these changes were due to progressive renewal of the plumbing system by an alkali-richer new basaltic magma that has systematically higher

$K_2O/Th$ ,  $Rb/Th$ ,  $K_2O/Cl$  and  $S/Cl$  ratios than all magmas previously feeding the volcano [14,25,45]. In the last three decades, this new basaltic magma has gradually mixed with and replaced the former resident magmas. Although it first appeared at the surface during a brief eccentric eruption in 1974, it was extruded voluminously for the first time during two highly explosive flank eruptions in July-August 2001 and October 2002-January 2003. These two eruptions were triggered by a deep ( $\geq 10$  km b.s.l.) and fast uprise of that primitive magma through lateral dykes that bypassed the central volcano conduits (e.g. [46,47]; Fig. 1). Their products were systematically studied for melt inclusions entrapped in olivine crystals [14,25] and the results contribute a substantial part of the data base used in our present modelling.



**Figure 1.** Schematic representation (not scaled) of Etna magma drains controlling summit (central conduit) eruptions and 2001-2002-like flank eruptions (lateral dyke intrusions).

### 3. Brief description of samples and melt inclusion data

All analysed olivine-hosted melt inclusions derive from the products of explosive activities (scoriae, lava bombs, lapilli) in which their preservation were warranted by rapid quenching. These products were emitted during discrete explosive events, Strombolian outbursts and lava fountains which occurred either at the summit craters (South East crater and Bocca Nuova) in the period 1983-2000 or/and during the 2001 and 2002 flank eruptions. The chemical compositions of bulk rocks and melt inclusions are given in the corresponding publications [14,24-26,30-33]. Melt inclusion data for pre-2000 products were selected on



basis of  $K_2O/Cl$  and  $S/Cl$  ratios, in order to play with a coherent data set representative the new feeding magma and to minimize the effects of magma mixing on dissolved  $K_2O$ , S, Cl and F contents. We summarise below the most relevant features of the samples, including new fluorine data for the 2002 products (Appendix A).

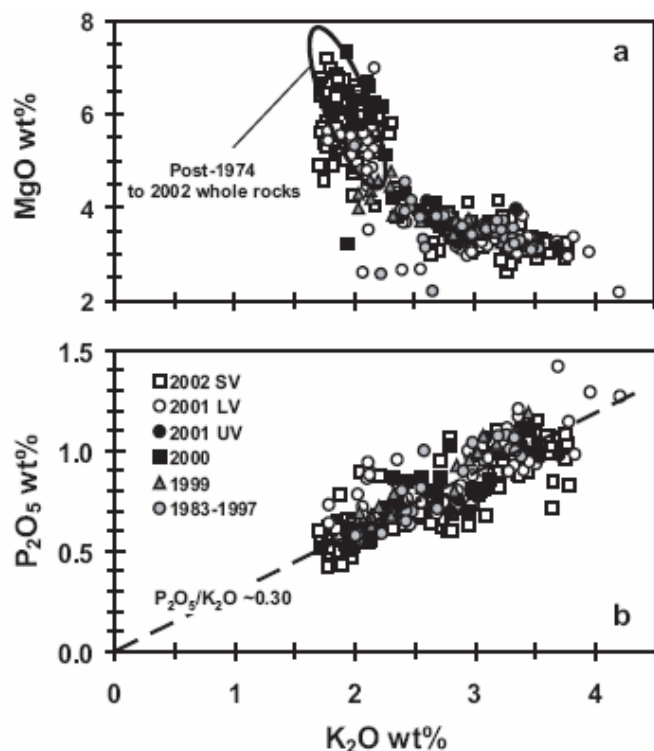
### 3.1. Primitive olivines and their entrapped melts

Magnesium-rich olivine microphenocrysts ( $Fe_{82.5-79.0}$ ) predominate in the 2001 and 2002 products, as well as in those from most energetic lava fountains at Southeast summit crater in April 2000 [26] and February 1999 [32,33]. Their melt inclusions represent the most primitive stage of differentiation of present-day Etna magma ( $MgO$  up to 7.2 wt%,  $K_2O \leq 2$  wt%; Figs. 2a-b). They contain 3.6 to 2.1 wt% of  $H_2O$  and from 0.41 to 0.05 wt% of  $CO_2$ . Their contents in sulphur (0.27 to 0.35 wt%), chlorine (0.13 to 0.18 wt%) and fluorine (0.08 to 0.11 wt%) tend to increase along with melt evolution (Figs. 3a-c), while keeping constant  $S/Cl$  (2),  $Cl/K_2O$  (0.081) and  $F/K_2O$  (0.045) ratios. This population of primitive inclusions is never saturated with immiscible sulphide.

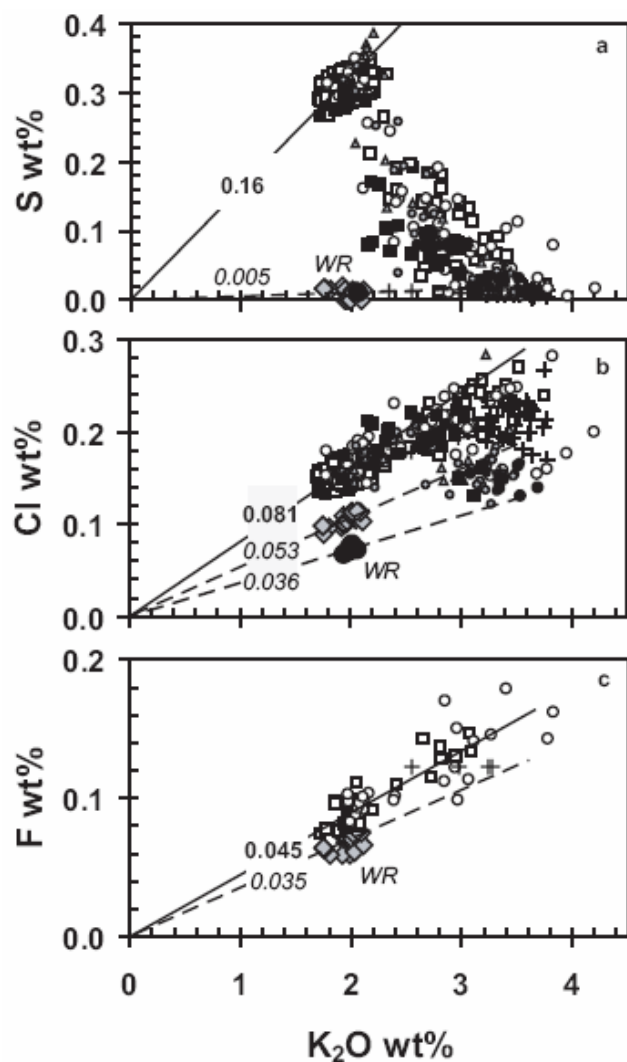
The same olivine crystals also contain glass embayments (glass pockets either isolated in the crystal or connected with the surroundings) that are more evolved ( $K_2O > 2.5$  wt%; Figs. 2a, b), occasionally reaching the composition of the matrix glasses. These embayments are poorer in  $H_2O$  (1.3-0.3 wt%) and S (0.22-0.01 wt%; Fig. 3a) than the melt inclusions, but are richer in Cl and F (up to 0.26 and 0.17 wt%, respectively; Figs. 3b, c).

### 3.2. Fe-rich olivines and their melt inclusions

A distinct population of less magnesian olivines ( $Fe_{72-69}$ ) commonly prevails in lavas and tephra erupted from the summit craters of Etna. Their melt inclusions are broadly evolved ( $K_2O > 2.4$  wt%, Figs. 2a and b) and depleted in  $H_2O$  ( $< 1.5$  wt%),  $CO_2$  ( $< 0.05$  wt%) and S (from  $\sim 0.13$  to  $\leq 0.03$  wt%; Fig. 3a). Their Cl content ranges from 0.25 to 0.15 wt% (Fig. 3b). Moreover, they often contain a sulphide globule, associated with Fe–Ti oxide, which shows that the magma was saturated with immiscible sulphide. This population of inclusions is representative of the more crystallised, partially degassed magma that is stored at quite shallow levels in the central volcanic conduits.



**Figure 2.** Evolution of MgO (a) and  $P_2O_5$  (b) vs  $K_2O$  in olivine-hosted melt inclusions from (1) 2001 (LV) and 2002 (SV) lateral dyke eruptions [14,25] and (2) central conduit eruptions in 1983-2000. The latter are mainly represented by data for lava fountains at SEC in February 1999 [32,33] and April-June 2000 [26], and for Strombolian activity at 2001 upper south vents (UV, 2700 m a.s.l; [14]). About a tenth of previous analyses refer to (i) a 1983 fissural eruption [30], (ii) October 1989 and August 1990 explosive eruptions at SEC [24], and (iii) 1991 and 1997 Strombolian activity at Bocca Nuova crater [31,33]. Note the very similar composition of the primitive melt inclusions and the bulk rocks.



**Figure 3.** Evolution of sulphur (a), Cl (b) and F (c) versus  $K_2O$  in melt inclusions, glass embayments and matrix glasses of 1983-2002 eruptive products. Their residual content and respective ratio to  $K_2O$  in whole rocks (WR) permit to assess their bulk degassing rate from the erupted magmas. Grey losanges: bulk lavas from 2001(LV) and 2002 (SV) flank eruptions; filled circles: bulk lavas from 2000-2001 Southeast summit eruptions. Symbols for melt inclusions as in Figure 2, plus crosses for matrix glasses.

### 3.3. Matrix glasses

Matrix glasses represent the ultimate terms of the magma differentiation trend ( $K_2O > 3.2$  wt%; Figs. 2a, b). Their low residual content in  $H_2O$  ( $\leq 0.2$  wt%),  $CO_2$  ( $< 0.005$  wt%) and S ( $< 0.02$  wt%) evidences a bulk loss  $\geq 95\%$  for these three main volatile species during magma ascent and extrusion. Instead, chlorine is more variably and less depleted (Fig. 3b). Matrix glasses in products of the 2001 and 2002 flank eruptions contain between 0.27 and 0.17 wt% Cl, implying from 0 to  $\sim 40\%$  Cl loss. The latter value matches the estimate of 35% deduced from the whole rocks ( $Cl/K_2O = 0.053 \pm 0.002$ , Fig. 3b). In comparison, matrix glasses in samples from the summit craters contain 0.16 to 0.13 wt% Cl, evidencing a more extensive release of chlorine (up to 55%) that is also verified in the bulk rocks ( $Cl/K_2O = 0.036 \pm 0.004$ , Fig. 3b). Finally, using the measured F content of the 2001 and 2002 bulk rocks ( $F/K_2O = 0.035 \pm 0.004$ ; Fig. 3c), corrected for their crystal content, we estimate a maximum loss of 15% for fluorine during lateral dyke eruptions.

## 4. Pressure-related modelling of S, Cl and F degassing

### 4.1 Basic considerations

The dissolved contents of sulphur, chlorine and fluorine in melt inclusions allow us to model their degassing behaviour during magma decompression and differentiation. The constant  $P_2O_5/K_2O$  ratio during magma evolution (Fig. 2b) excludes any measurable fractionation of Cl and F by crystallising apatite, a moreover uncommon mineral phase in Etna lavas. In contrast, sulphide immiscibility during shallow crystallisation in the central conduits should influence the degassing path of sulphur. The low residual S content ( $\leq 0.01$  wt%) of all bulk rocks and their lack of sulphide globule however imply a temporary and minor bulk influence of sulphide saturation on the sulphur budget [23].

We have modelled the behaviour of S, Cl and F during Etna magma ascent, differentiation and eruption under both open and closed system conditions.

1. During open system degassing (OSD), the exsolved vapour phase continuously escapes from the melt and the dissolved content of a given volatile species,  $X_i$ , follows a Rayleigh distillation law:

$$X_i = X_{i0} \times f^{Di-1} \quad (1)$$

where  $X_{i0}$  is the initial concentration of species ( $i$ ),  $D_i$  its vapour-melt bulk partition coefficient and  $f$  the fraction of melt after each step of crystallisation, given by the  $(K_2O)_0/(K_2O)$  ratio. Plotting  $\ln(X_i)$  versus  $\ln(K_2O)$  produces linear trends with slope  $(1 - D_i)$ , which thus enable one to directly assess  $D_i$  values and their evolution with magma differentiation.

2. During closed system degassing (CSD), the gas phase remains in contact with the melt and the content of species ( $i$ ) is given by the mass balance equation:

$$X_i = X_{i0} / [D_i + (1 - \alpha_0)f] \quad (2)$$

While  $X_i$  and  $f$  are as defined in equation (1),  $X_{i0}$  is here the initial amount of species ( $i$ ) in the total system (melt + vapour),  $D_i$  is its vapour-melt bulk distribution coefficient, and  $\alpha_0$  is the mass fraction of  $CO_2$ - $H_2O$  vapour that may already exist at the depth of initial exsolution of species ( $i$ ).  $D_i = \alpha D_i^*$ , where  $D_i^*$  is the instantaneous gas-melt partition coefficient and  $\alpha$  the mass fraction of total vapour that is accumulated at each step of degassing upon ascent:

$$\alpha = \alpha_0 + [(X_{oH_2O_{melt}}/f) - X_{H_2O_{melt}}] \quad (3)$$

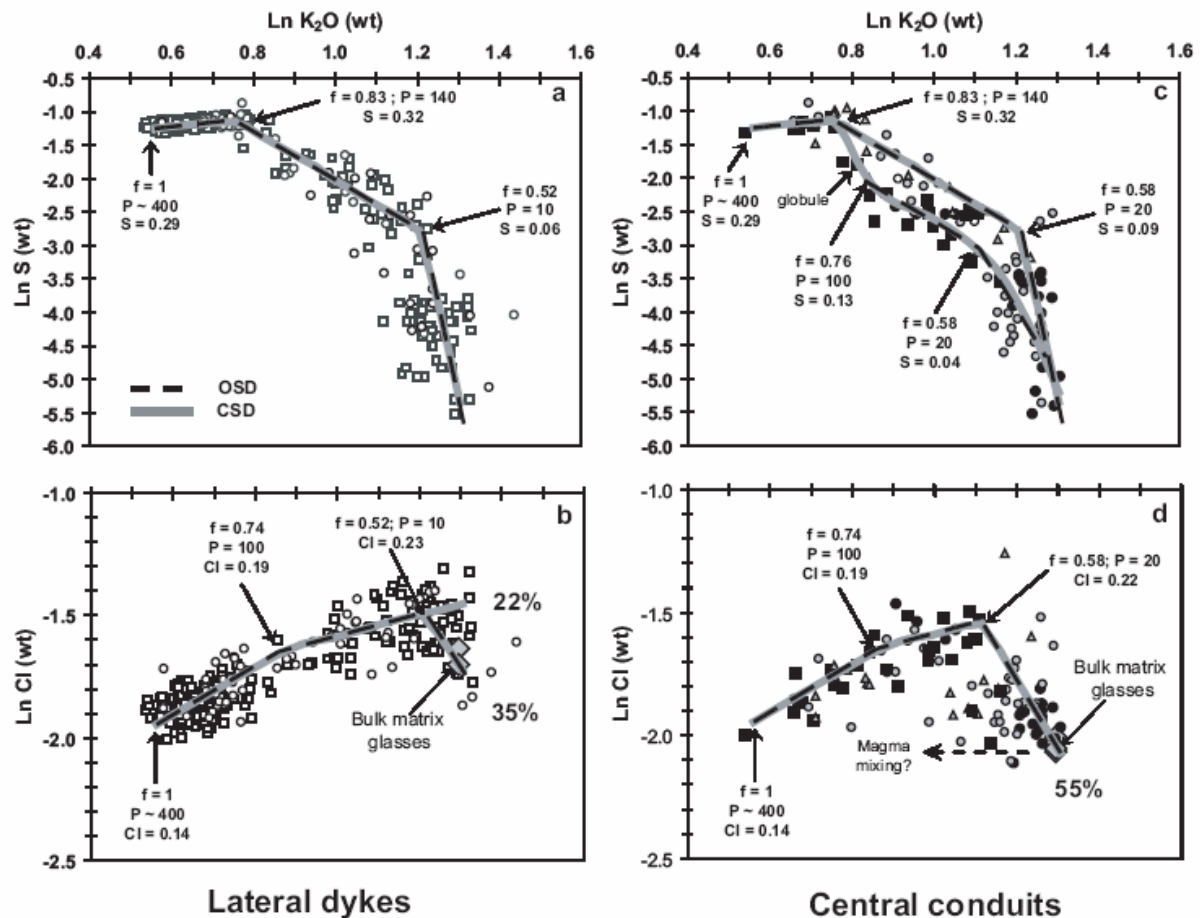
$(X_{H_2O_{melt}})$  is the dissolved  $H_2O$  content of the melt at differentiation stage  $f$ , constrained from the co-variation of  $H_2O$  with  $K_2O$  in melt inclusions. At 400 MPa ( $\sim 13$  km depth below the summit),  $X_{oH_2O_{melt}}$  in Etna basalt averages  $3.4 \pm 0.2$  wt% while  $X_{CO_2}$  is only 0.3 wt% [14,25]. Given the estimated original  $CO_2$  content of  $\sim 1.5$  wt% in Etna parental magma [28], at that pressure the basaltic melt should already coexist with an exsolved gas phase composed of 1.2 wt%  $CO_2$  + 0.3 wt%  $H_2O$  [25]. Thus,  $\alpha_0 \sim 0.015$ . During further decompression until the surface, the evolution of  $\alpha$  is prevalently determined by  $H_2O$  exsolution.

The total fluid pressure at saturation for each inclusion analysed for S, Cl and F was inferred from the co-dissolved contents of  $CO_2$  and  $H_2O$  and from the VOLATILECALC software [48]. Details of the calculations and their limitations are discussed in [14,25]. We show in appendix B the pressure-calibrated evolution of S/Cl ratio in melt inclusions, glass embayments and matrix glasses. The corresponding lithostatic depths of melt entrapment (or degassing) were derived from the density of lithologies in Etna crustal basement [49]. This allows us to determine the depth-related variations of S-Cl-F in the melt and then in the gas phase. The chemical ratios of S, Cl and F in the gas phase were modelled from the computed  $D_i$  values and the following relationship:

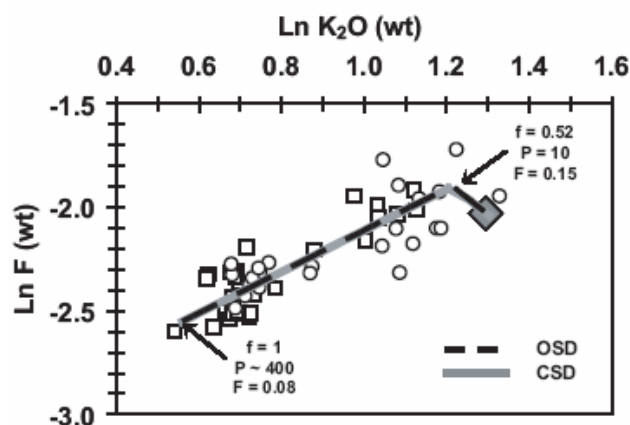
$$(X_i/X_j)_{gas} = (D_i/D_j) \times (X_i/X_j)_{melt} \quad (4)$$

## 4.2. S-Cl-F evolutions in melt

Figures 4a-d display the ln-ln evolutions of S and Cl versus  $K_2O$  in the differentiating melt during either lateral dyke or central conduit eruptions. Figure 5 depicts the evolution of fluorine in lateral dyke eruptions.  $D_i$  values for both OSD and CSD processes are deduced from best fitting of the melt inclusion data. Note that the respective bearing of OSD and CSD processes is not discriminated from the melt inclusion data, but from subsequent gas modelling.



**Figure 4 a-d.** ln-ln variations of dissolved sulphur (a and c) and chlorine (b and d) during melt evolution ( $K_2O$ ) and decompression in either lateral dyke or central conduit eruptions of Etna. Symbols as in Figure 2. In each plot, we indicate the fraction of remaining melt ( $f = K_2O_0/K_2O$ ), the pressure (MPa) and the S or Cl concentration (wt%) at major steps of evolution. Pressures (MPa) were calculated from the co-dissolved contents of  $CO_2$  and  $H_2O$  and Volatilecalc software [48] (see text). Best data fitting provides the vapour-melt partition coefficient  $D_S$  and  $D_{Cl}$  during either open system degassing (OSD, dashed curves) or closed system degassing (CSD, grey plain curves). Figure 4c shows the distinct data points for magma containing sulphide globule (see text). In Figures 4b and 4d, bulk matrix glasses (grey losanges) refer to the Cl concentration of bulk rocks corrected for crystallisation on basis of  $Cl/K_2O$  ratios shown in Figure 3b. The corresponding bulk percentages of Cl loss are indicated. See text for discussion.



**Figure 5** ln-ln variation of fluorine during melt evolution ( $K_2O$ ) and decompression in products of 2001 and 2002 lateral eruptions. F does not exsolve until very low pressure ( $P \sim 10$  MPa,  $f = 0.52$ ). Its mean residual content in bulk matrix glass (grey losange) is inferred from the  $F/K_2O$  ratio of the bulk rocks (0.035, Fig. 3c).

#### 4.2.1. Lateral dyke (2001-2002) eruptions

Melt inclusions from these eruptions show a well defined sulphur behaviour during melt decompression and evolution (Fig. 4a). A pure OSD process would involve three degassing stages, marked by two abrupt slope changes at  $f$  values of 0.83 ( $\sim 140$  MPa) and 0.52 (10 MPa). During the first stage, sulphur increases in the melt and is little exsolved ( $D_S = 0.35 \pm 0.1$ ). Instead, the second stage ( $D_S = 4.6$ ) corresponds to massive sulphur partitioning into the gas phase, reducing its melt concentration from 0.32 to  $\sim 0.06$  wt%. The third stage ( $D_S = 30$ ) characterises very shallow degassing and leads to residual S concentrations at the detection limit ( $\leq 0.009$  wt%). In a CSD process, the overall evolution of sulphur can be fitted with  $D_S = \alpha D_S^*$  values that would regularly increase from 0 to 60.

Chlorine shows less clear cut behaviour (Fig. 4b). Within the error limits, no Cl is exsolved in the first stage of melt evolution, the  $Cl/K_2O$  ratio ( $0.081 \pm 0.005$ ) remaining constant until  $f = 0.74$  or  $P \sim 100$  MPa. Subsequently, the behaviour of chlorine is more variable and appears to strongly depend on the dynamics of magma ascent and extrusion (section 4.3). An average bulk Cl loss of 22% characterises a large proportion of evolved inclusions and matrix glasses, implying  $D_{Cl} = 0.5$  in case of OSD and  $D_{Cl}$  from 0 to 0.13 in CSD. However, chlorine loss is more extensive, averaging 35%, in the other matrix glasses and the bulk rocks. This can be accounted for by either a two-stage OSD process with  $D_{Cl} = 0.5$  until  $f = 0.52$  (10 MPa) and  $D_{Cl} = 3.6$  afterwards, or a CSD process with  $D_{Cl}$  gradually varying from 0 to 0.32.

Fluorine starts to outgas at lower pressure than chlorine, the  $F/K_2O$  ratio (0.045) of the melt remaining constant until  $\sim 10$  MPa ( $f \sim 0.52$ ; Figs. 3c and 5). Fluorine degassing between 10 MPa and the surface cannot be modelled owing to the lack of data for matrix glasses. Using the fluorine content and  $F/K_2O$  ratio (0.035; Fig. 3c) of bulk erupted scoriae, we can



just infer a maximum F loss of 15% during late stage degassing of the melt ( $f < 0.52$ ). Such a loss could be explained by a  $D_F \sim 2.6$  in OSD or a  $D_F$  varying from 0 to 0.12 in CSD.

#### 4.2.2. Central conduit eruptions

Compared to lateral dyke eruptions, magmas erupted across the central conduits of Etna show quite a distinct behaviour of S and Cl.

Sulphur concentrations define two distinct trends corresponding to magmas that were saturated or not with respect to sulphide globule (Fig. 4c). The most primitive melt inclusions, recovered in olivine Fo $\sim$ 80 from SEC lava fountains on 4 February 1999 and 16 April 2000, are always under-saturated for sulphide and display a S degassing pattern very similar to that of primitive melt inclusions from lateral dykes. We thus infer similar conditions of magma ascent, differentiation and degassing (*i.e.*, similar  $D_S$  values in either closed or open system). Their only difference is for the last sulphur degassing stage: this initiates in central conduits at somewhat greater pressure ( $\sim 20$  MPa, instead of 10 MPa) and as melt is slightly less evolved ( $f = 0.58$ , instead of 0.52), implying a lower bulk  $D_S$  of 15 in OSD and a  $D_S$  varying from 2.7 to 50 in CSD.

The inclusions representative of sulphide-saturated magmas, that systematically contain a sulphide globule, plot in a separate domain at given  $K_2O$  value ( $f = 0.76$ -0.58 and  $S = 0.13$ -0.04 wt%; Fig. 4c). Their evolution in OSD can only be modelled in this domain with a  $D_S$  of 4.6, that increases to 11 when sulphide globule disappears during late stage melt degassing ( $f < 0.58$ ). However, a CSD process starting from  $f = 0.83$  ( $\sim 140$  MPa) and with variable bulk  $D_S$  better fits the entire data set. In this case,  $D_S = \alpha D_S^{\text{vap/melt}}$  when the magma is under-saturated and  $D_S = \alpha D_S^{\text{vap/melt}} + \beta D_S^{\text{FeS/melt}}$  in the domain of sulphide occurrence. Previous heating experiments performed on comparable water-rich basaltic melt inclusions from Stromboli showed that  $\sim 52\%$  of total dissolved sulphur can be removed by the sulphide globule, which corresponds to  $D_S^{\text{FeS/melt}} = 475$  [50]. We thus used this value and the  $\alpha D^{\text{vap/melt}}$  range (0 to 50) previously determined for the CSD trend of primitive inclusions to draw the corresponding curve in Figure 4c.

In central conduit eruptions as well, no chlorine is lost during the first stage of magma evolution until  $f = 0.74$  ( $\sim 100$  MPa; Fig. 4d). Afterwards, the evolution of chlorine may follow a two-stage OSD process with  $D_{Cl} = 0.5$  and 3.8, respectively, marked by an abrupt change at  $\sim 20$  MPa ( $f = 0.58$ ), as late stage sulphur degassing initiates. The same data can be fitted by a CSD process in which  $D_{Cl}$  would vary from 0 to 0.6. The most important difference

with lateral dykes is the more extensive shallow loss of chlorine that reaches 55% during central conduit eruptions (Fig. 4d). One can then anticipate a distinct evolution of the shallow gas phase generated during these two types of eruption, as presented below.

#### 4.3. *S/Cl and Cl/F evolutions in the gas phase*

The evolutions of S/Cl and Cl/F ratios in the magmatic gas phase during lateral dyke and central conduit eruptions, under either open or closed system conditions, are depicted in function of pressure and melt differentiation in Figures 6a-b and 7. In either eruption type, OSD and CSD lead to markedly different evolutions of the gas phase and to contrasted final ratios in surface emissions.

##### 4.3.1. *S/Cl ratio*

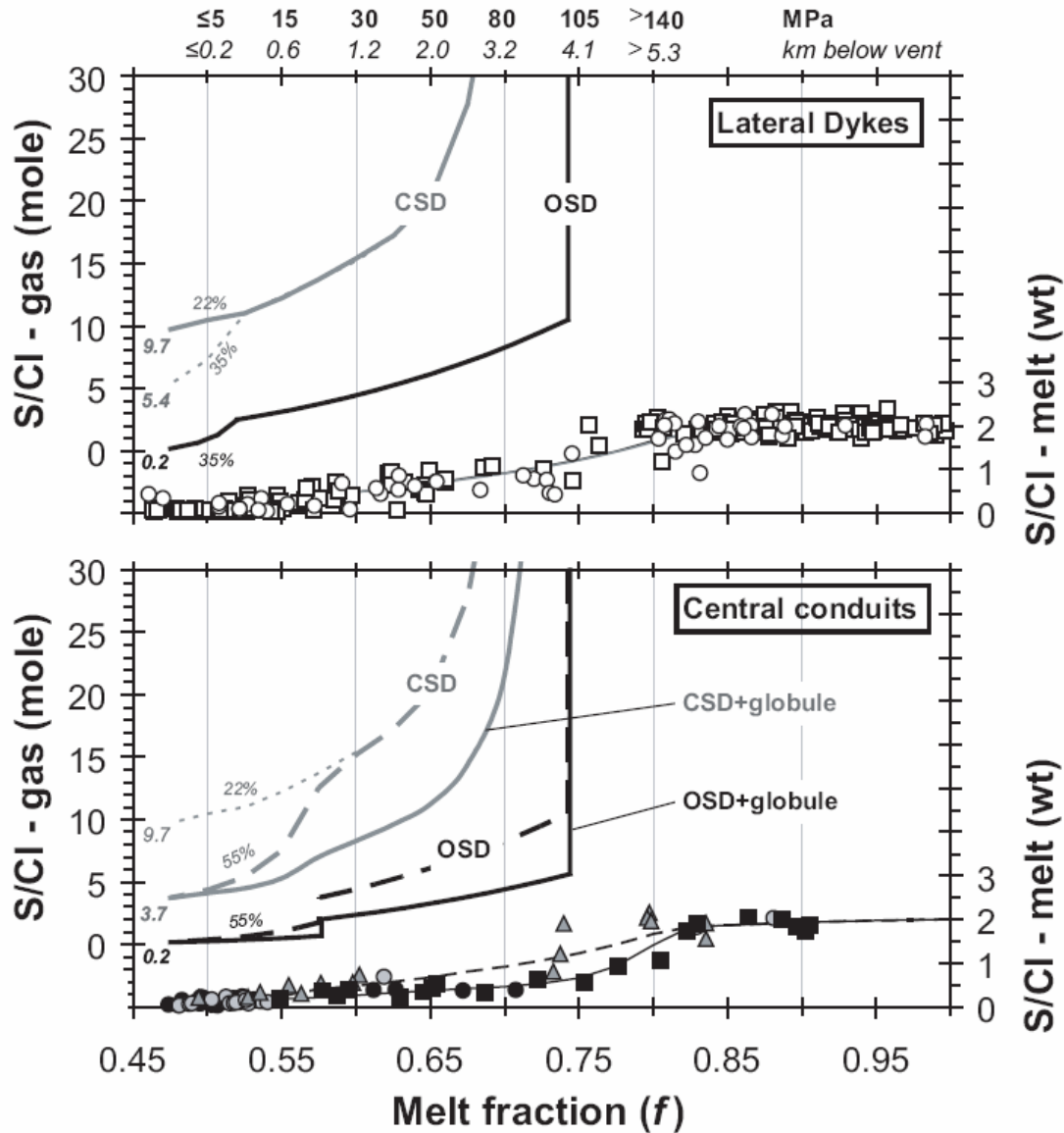
Our results for S/Cl ratio (Figs. 6a, b) apply to magma degassing from 100 MPa to the surface since, as shown above, no measurable chlorine exsolves prior to 100 MPa. Between 100 and ~10-20 MPa, the S/Cl ratio of the gas phase is principally controlled by sulphur outgassing. The influence of chlorine exsolution becomes significant only at lower pressure, as the melt is already severely depleted in sulphur.

In both lateral dyke and central conduit eruptions, a pure OSD process starting from 100 MPa would provoke a very sharp drop of S/Cl ratio in the exsolving gas, from an initial value of ~30 down to very low values  $\leq 0.2$  at the surface for a Cl loss of 35 to 55%. Such low values are typical for residual degassing of lava flows [7,51] and were rarely observed during vent degassing on Etna [6]. Instead, in a CSD process the S/Cl ratio of the gas phase evolves more progressively, from an initial value  $\gg 30$  at 100 MPa until a bulk surface value that differs in either lateral dyke or central conduit eruptions. In a lateral dyke, the S/Cl ratio drops to ~11 at 10 MPa (Fig. 6a) and ranges between ~9.7 and 5.4 at the surface for a chlorine loss of 22% to 35%, as observed in 2001 and 2002 eruptive products (Fig. 4b). In central conduits, CSD decreases the S/Cl ratio to ~6 or 10 at 20 MPa, depending on whether the magma is saturated or not with sulphide (Fig. 6b). The increasing exsolution of chlorine at <20 MPa and its 55% average bulk loss upon extrusion eventually leads to a S/Cl ratio of ~3.7 in surface gas in either case.

Hence, our modelling shows that the evolution path and final composition of the gas phase strongly depend on the dynamics of ascent, differentiation and degassing of the magma in lateral dykes and central conduits. Pure OSD and CSD processes represent limiting cases, as



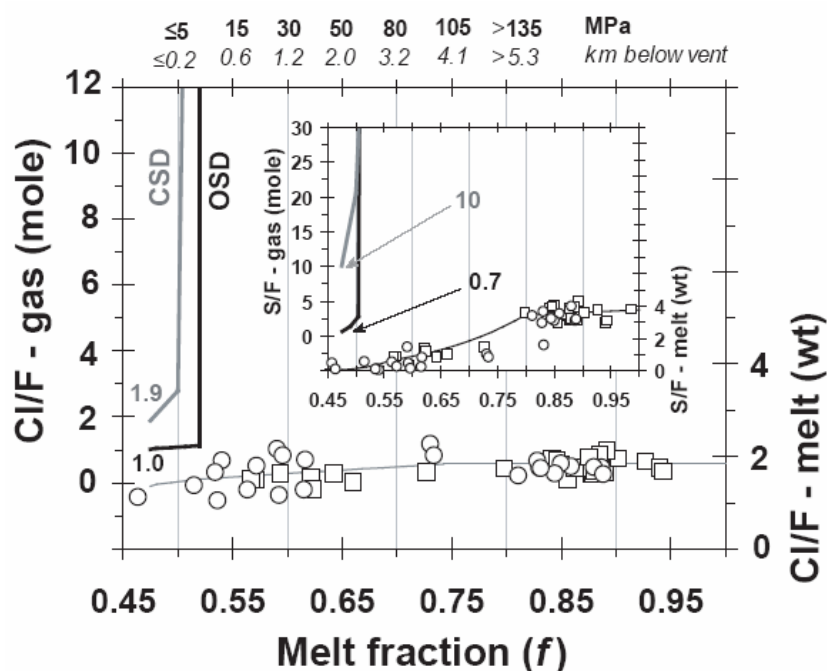
intermediate or mixed conditions between these two processes may also occur and lead to more complex S/Cl evolutions. As a general rule, any pre-eruptive segregation of bubbles (opening system) from a magma initially rising in closed system should produce high S/Cl ratios in gas emissions, depending on the actual depth of gas-melt separation.



**Figure 6 a-b.** Pressure-related variations of S/Cl ratio in the melt and the gas phase under open and closed system conditions during either lateral dyke (a) or central conduit (b) eruptions of Etna. Whereas the ratios in melt (right-hand axis) are kept in weight, the modelled gas ratios (left-hand axis) are given in mole in order to facilitate their subsequent comparison with values measured in Etna gas emissions (Section 5.2). Lithostatic depths (km) computed from pressure values (MPa) and rock densities in the sedimentary basement of Etna [49]. CSD curves in Figures 6a-b and the final bulk ratio in surface gas are computed taking account of the differences in mean bulk Cl loss (from 22 to 55%) observed in respective residual glasses. Pure OSD conditions produce much lower S/Cl ratio ( $<0.2$ ) in surface gases than measured in emissions of both eruption types (see text). CSD and OSD curves in Figure 6b illustrate the significant influence of sulphide immiscibility on the S/Cl degassing path.

#### 4.3.2. Cl/F ratio

Given the very shallow initial exsolution of fluorine ( $\sim 10$  MPa), theoretical modelling of Cl/F ratio is possible for only late degassing and evolution ( $f \leq 0.52$ ) of the magma (Fig. 7). Closed system degassing in lateral dykes generates a bulk gas phase with final Cl/F and S/F ratios of  $\sim 1.9$  and 10, respectively, for a mean Cl loss of 35%. In pure OSD conditions, the corresponding values would be  $\sim 1$  and  $\sim 0.7$ . Therefore, despite limited constraints on F in residual melts, the S/F ratio of magmatic gas emissions should be a sensitive marker of either open or closed magma degassing conditions at shallow level.



**Figure 7.** Pressure-related variations of S/F and S/F ratios in the melt and the gas phase under open and closed system conditions during 2001-2002-like lateral dyke eruptions.

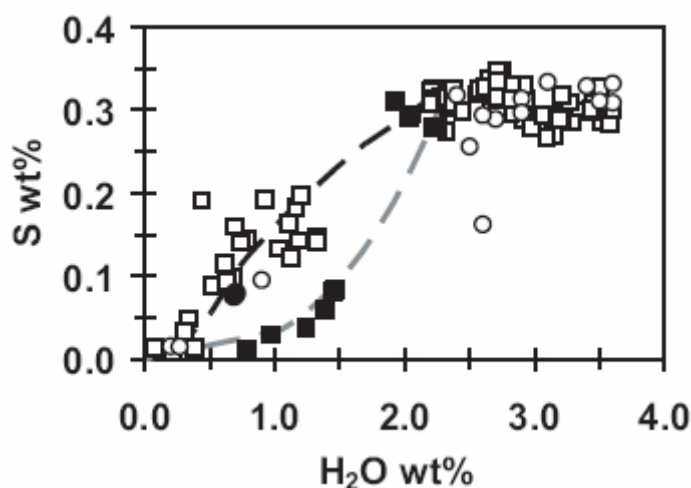
## 5. Discussion

### 5.1. S, Cl and F degassing behaviour at Etna and other basaltic volcanoes

#### 5.1.1. Sulphur

Sulphur solubility in basalts strongly depends on redox conditions and thus the relative proportions of sulphate and sulphide dissolved in the melt (e.g. [1,52]). In primitive Etna melt inclusions the proportion of total sulphur dissolved as sulphate was roughly estimated to be  $\sim 60\%$  by using electron microprobe [33,53], but more accurate measurements using X-ray absorption micro-spectroscopy [54] indicate a proportion closer to 80% [Métrich et al.,

unpublished]. Such a large predominance of sulphate in Etna alkali basalts is consistent with their high water content and oxidised state [53], and helps explain their high sulphur content. Sulphide immiscibility never occurs during the initial stage of basalt differentiation (Section 3.1) and no or little sulphur is exsolved prior to a pressure of  $\sim 140$  MPa, *i.e.* before the magma reaches about 5.5 km depth below the vents (Section 4.2.1). Simple decompressive outgassing of sulphur at that pressure is compatible with thermodynamic modelling for water-rich basalt [52]. However, this pressure also marks a transition where the magma can become saturated with sulphide and where sulphur can become decoupled from water (Fig. 8). Thus, at same water content of  $\sim 1.5$  wt% sulphur is twice more abundant in sulphide-free melt trapped as glass embayments in olivine Fo $\sim 80$  than in sulphide-saturated melt inclusions present in Fe-rich olivine (Fo $<75$ ). This decoupling between sulphur and water occurs when magma ascent in central conduits is slow enough to allow extensive equilibrium crystallisation, including of Fe-Ti oxides, and becomes more reduced state at sulphide saturation. Otherwise, fast magma ascent inhibits these processes until low pressure and sulphur degassing appears to be purely controlled by vapour-melt partitioning.



**Figure 8.** Respective evolutions of sulphur and water during degassing of melts saturated or not with sulphide. At  $\sim 1.5$  wt%  $H_2O$ , dissolved sulphur is twice less abundant in sulphide-saturated melts erupted across the central conduits (filled symbols, SEC lava fountains in 2000) than in under-saturated melts (open symbols, 2001-2002 eruptions).

### 5.1.2. Chlorine

Our data demonstrate that chlorine exsolution begins at  $P \leq 100$  MPa but remains one order lower than that of sulphur until 10-20 MPa. It becomes important only during shallower magma degassing. There are very little data in literature for the initial exsolution pressure of chlorine in other basalts. A critical water depth of 500 m (5 MPa), marked by a strong increase in vesicularity, was indicated for submarine basalts of the Reykjanes Ridge [20]. However, no appreciable Cl degassing was observed in submarine basalts extruded between

4000 and 400 m water depth at other sites (e.g. [16,19,55]). The high water content of Etna basalt and the high proportion of exsolved gas at 100 MPa (~40%; Fig. 9) may explain why chlorine starts to exsolve at relatively high pressure on Etna. Because the Cl/H<sub>2</sub>O ratio (~0.05) of Etna basalts is comparable to that of arc magmas (see [22] for a review), one might then expect a comparable behaviour of chlorine in water-rich arc basalts.

The bulk rate of chlorine degassing from Etna magma (from 22 to 55%) resembles that inferred for Stromboli (40-70%; [13]) and the Laki eruption (40-50%; [12]), but is higher than that at Kilauea (~10%; [56]). As shown here, chlorine degassing strongly depends on the dynamics of magma ascent and extrusion and thus on kinetic effects. Recent decompression experiments on water-rich rhyolitic melts demonstrate that the amount of Cl retained in matrix glass actually depends on the size of erupted clasts [57]. For instance, the outer rim of large pumice clasts may contain twice more chlorine than their central part and clasts with thinner walls allow more Cl to escape. It is expected that similar effects occur in basalts, in which Cl diffusion is likely faster. A higher rate of magma fragmentation may also enhance Cl partitioning into the gas phase, as is shown thereafter.

### 5.1.3. Fluorine

Experimental studies on fluorine solubility in basalt are missing and natural constraints on F degassing are quite poor. No fluorine loss was detected in most studies of submarine glasses and lavas (see [58] for a review). Substantial F loss (30-50%) was only reported during major subaerial basaltic effusions [11,12]. We assess here that Etna basalt releases at most 15% of its fluorine during lateral dyke eruptions. A comparable estimate was derived from summit crater degassing [7], thereby suggesting a similar behaviour of fluorine in the central volcano conduits. The shallower and more restricted exsolution of F than Cl during Etna basalt eruption is consistent with the ionic radius dependency of halogen partitioning between vapour and silicate melts [55, 59].

## 5.2. Interpretation of measured S/Cl and Cl/F ratios in Etna gas emissions

Our modelling allows us to interpret the compositional variations measured in Etna gas emissions. Here we illustrate this potential by looking at S/Cl and Cl/F ratios measured during three different types of activity in the period 2000-2002: (i) the 2002 lateral dyke eruption, (ii) the 14 June 2000 summit lava fountain and (iii) non-eruptive magma degassing across the

summit craters. Most gas data were obtained using remote OP-FTIR spectroscopy [6,7,34,35] and, additionally, using filter pack sampling [8].

#### 5.2.1. 2002 flank eruption

An average S/Cl ratio of  $5 \pm 1$  was measured in gas emissions during the October 2002 – January 2003 flank eruption, except for a brief interval from 20 to 24 November 2002 in which the S/Cl ratio raised up to 19 before recovering its average level [7,35]. As shown by our modelling, a ratio of 5 is typically reproduced by pure closed system ascent of volatile-rich Etna basalt in a lateral dyke, with 35% average bulk Cl loss upon extrusion (Fig. 6a). Prevalent CSD conditions are also supported by measured Cl/F and S/F ratios [7,8] that were close to our modelled ratios of 2 and 10 (Fig.7) and by the evolution of dissolved H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in melt inclusions [25].

Somewhat lower S/Cl values of  $\sim 3.5$  measured during powerful lava fountaining at the onset of the eruption (29 October 2002 [35]), when the most primitive magma was erupted, can also be explained by a CSD process but with higher bulk release of chlorine (55%) due to more intense fragmentation of the magma. In particular, such an effect may be more pronounced in the external (more fragmented) envelop of a lava fountain – targeted by remote OP-FTIR measurements [34] – than in its inner part. In fact, we found a minimal Cl loss ( $\leq 22\%$ ) in the matrix glasses and bulk samples of elongated, coarse scoria fragments that most likely were derived from the inner part of the fountains. Therefore, S/Cl ratios of  $\sim 3.5$  recorded during powerful fountaining in 2002 but also during the July 2001 flank eruption [6] plausibly reflect such a fragmentation effect.

In contrast, the temporary increase of S/Cl ratio up to 19 on 24 November 2002 can only be explained by an opening of the system. This unique trend was associated with increasing SO<sub>2</sub> flux up to 28000 t.d<sup>-1</sup> [35], but while more evolved trachybasaltic magma (MgO  $\sim 5.5$  wt%) was being extruded [25,35]. According to our model (Fig. 6a), the gradual S/Cl increase in that interval implies increasingly deeper bubble-melt separation in the erupting dyke, down to a depth of  $\sim 2$  km below the vents ( $\sim 50$  MPa) on 24 November. The mass of degassed melt required to supply the peaking SO<sub>2</sub> flux on that day can be assessed from the ratio  $\phi\text{SO}_2/\text{XSO}_2$ , where XSO<sub>2</sub> is the weight fraction of SO<sub>2</sub> ( $\sim 0.63$  wt%) released from the melt, given by melt inclusion data. We obtain  $4.4 \cdot 10^9$  kg or, for a density of 2650 kg m<sup>-3</sup>, a volume of  $1.6 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> of melt. In our model, this melt rose in CSD conditions up to  $\sim 2$  km below the vents, then its gas phase separated and migrated differentially until the surface.

### 5.2.2. 14 June 2000 summit lava fountain

OP-FTIR spectroscopic measurements performed during a powerful lava fountain on 14 July 2000 at Southeast summit crater (SEC) of Etna revealed anomalously high S/Cl (10) and CO<sub>2</sub>/S (10-8) molar ratios in the driving gas phase [34]. Based on melt inclusion data [26], these high ratios were interpreted as due to the emptying of a bubble foam layer periodically accumulating on top of a magma body emplaced at ~1.5 km depth below SEC [34]. Our present modelling allows refined assessment of that gas accumulation depth. Both trace element and melt inclusion data for the bulk rocks produced by periodical lava fountains at SEC in June 2000 [26,29] indicate that the feeding trachybasaltic magma was relatively evolved and sulphide saturated. In such conditions (Fig. 6b), the S/Cl ratio of 10 in 14 July fountain gas implies bubble separation at ~50 MPa or 2 km below SEC from a magma that was previously rising in closed system conditions. This is close to the estimate by [34].

### 5.2.3. Non-eruptive summit degassing

The prevalent manifestation of Etna is the persistent release of huge quantities of magmatic gas across its summit craters, which often occurs without any lava extrusion. From SO<sub>2</sub> flux data it was demonstrated that this open-conduit gas discharge is sustained by underground degassing of about 4 times more magma than erupted on average [40]. There are two main implications of this budget: i) differential gas transfer must occur across the upper central conduits, and ii) in order to maintain the gas output, the degassing cell must be convectively renewed with fresh S-rich magma, while the degassed (denser) non-erupted magma must be drained back downward [40,60,61]. In this mechanism, the surface gas output is limited by the rate at which gas-rich magma is supplied to the degassing cell and in steady state conditions this latter should contain about as much degassed as undegassed magma [40]. Although it has been built for interpreting eruption gas compositions, our model provides further constraints on the processes sustaining the non eruptive gas discharge of Etna.

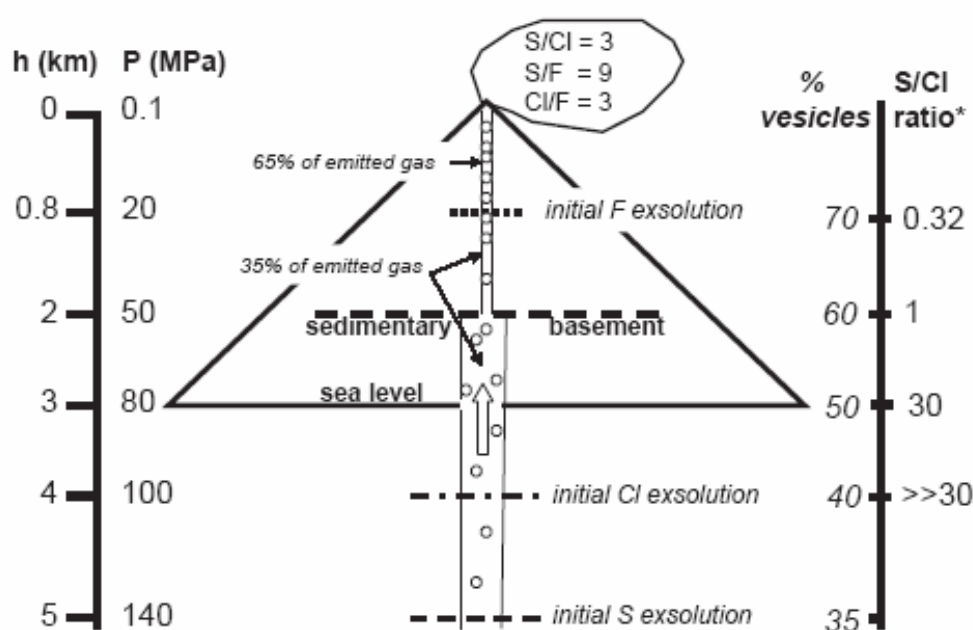
This continuous non-eruptive degassing displays a time-averaged S/Cl ratio of  $\sim 2.5 \pm 0.7$ , with a range from 1.7 to 3.7 [7,43]. We consider here a published set of representative S/Cl (3), S/F (9) and Cl/F (3) molar ratios that were remotely measured in the summit crater plume of Etna in May 2001 using OP-FTIR spectroscopy [7]. The pressures of initial exsolution of F and Cl provide vertical depth constraints on the magma volumes supplying the emitted F and Cl. In the central conduits of Etna all fluorine and the main part of chlorine are being outgassed between  $\leq 20$  MPa (*i.e.*  $\leq 800$  m lithostatic depth) and the surface. Data for melt inclusions and matrix glasses, corrected for differentiation, allow us to compute degassed



mass fractions of 0.045 wt% F, 0.115 wt% Cl and 0.033 wt% S in this depth interval and, thus, S/Cl, S/F and Cl/F molar ratios of 0.32, 0.46 and 1.4, respectively, for the exsolved gas phase. In order to explain the measured ratios of 3, 9 and 3 at the surface, this shallow gas phase must then be mixed with bubbles richer in S and Cl, derived from magma degassing deeper than 20 MPa. Simple mass balance calculations provide the following results: the deeper-derived gas phase has a bulk S/Cl ratio of 9 and contributes ~35% of the whole emission, 65% arising from  $\leq 20$  MPa. Now, a bulk S/Cl ratio of 9 corresponds to gas separation at 50 MPa or 2 km depth in case of CSD magma rise (Fig. 6a). As a matter of fact, this ‘magic’ depth of 2 km, also inferred from S/Cl anomalies during the 2002 flank eruption (section 5.2.1) and the 14 June 2000 lava fountain (section 5.2.2), corresponds to the transition between the volcanic pile and its sedimentary basement (e.g. [62]), where contrasts in rock properties may favour temporary magma ponding and gas-melt separation. Therefore, the above S/Cl ratio of 9 can be interpreted in two different ways (Fig. 9): either i) it reflects the closed system uprise, in sub-volcanic drains, of volatile-rich basalt that loses its coexisting gas phase while reaching the base of narrower, 2 km high volcanic conduits; or ii) this ratio integrates the contribution of gas bubbles separated at greater depth from their parent magma. At 50 MPa the magma contains only 0.08 wt% dissolved S if it is saturated with sulphide or 0.14 wt% if it is not. In this case, therefore, between 85 and 65% of the gaseous sulphur emitted at the surface would derive from below the volcanic pile. Given that sulphur starts exsolving significantly at  $\leq 140$  MPa, the S-rich gas bubbles could arise from the upper 3 kilometres of the sub-volcanic plumbing system (*i.e.* between -2 and +1 km with respect to sea level; Fig. 9). Because  $\geq 90\%$  of total chlorine instead outgasses within the volcanic conduits, the deep gas bubbles should have a very high S/Cl ratio,  $>> 30$  at 100 MPa according to our CSD modelling (Fig. 6b). Note that a pure OSD process from 100 MPa produces a gas with too low S/Cl ratio and is thus unable to explain the data. It is thus more plausible that the magma rises in closed system until quite shallow level in the sub-volcanic drains, before allowing its gas bubbles to migrate upward separately.

In order to maintain the excess gas discharge of Etna, differential gas transfer across the central conduits must be very efficient. This may be facilitated by a high permeability of the magma. From melt inclusion data we compute a magma vesicularity of 40% at 100 MPa and 60% at 50 MPa under CSD conditions (Fig. 9), which is high enough to promote separate upward gas flow through bubble coalescence and connectivity (e.g. [57,63,64]). The deep gas flow may re-equilibrate with the resident magma upon ascent, favour Cl diffusion into the gas phase [57], and mix with bubbles formed in shallower magma. Nevertheless, because the

~800 m thick upper magma column should become soon depleted in fluorine but also in chlorine, its continuous renewal is necessary to maintain the mass fluxes and chemical ratios of S, Cl and F at the surface. In other words, volatile-rich magma should be supplied to the shallow parts of the plumbing system and about equal amounts of non-erupted degassed magma should be convectively recycled downward. Hence, both convective overturn and permeability-controlled degassing of the magma plausibly act together to maintain the excess gas discharge of Etna.



**Figure 9.** Schematic drawing of Mount Etna volcanic conduits and sub-volcanic plumbing system showing: (i) the initial pressures and depths of S, Cl and F exsolution with respect to the base of the pile and sea level; (2) the S/Cl ratio\* of the gas phase that would exsolve from the magma in different depth intervals until the surface, without any deeper gas supply; and (3) the bulk vesicularity of magma rising in CSD conditions. The latter was computed from the cumulated amounts of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> exsolved between 400 MPa (1140°C) – where the basaltic melt already coexists with 1.5 wt% of gas (see text) – and 0.1 MPa (1100°C). In order to explain typical S/Cl (3), S/F (9) and Cl/F (3) ratios [7] in the persistent, non-eruptive excess gas discharge through Mt. Etna summit craters, a mixed gas supply is necessary from both in situ magma degassing in the volcanic conduits and a separate flow of S-rich gas bubbles rising from below the volcanic pile. About 65% of the emitted gas would then derive from the upper 0.8 km of the magma column and 35% from deeper levels.



## 6. Conclusions

Using a large data set for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S, Cl and F dissolved in olivine melt inclusions of Etna lavas, we propose the first pressure-related modelling of S, Cl and F degassing pattern during ascent, differentiation and eruption of water-rich basalts. The principal results are as follows:

(1) Sulphur, chlorine and fluorine start to exsolve from Etna magma at pressures of <140 MPa, <100 MPa and  $\leq 20$ -10 MPa, respectively, and are lost at a rate of >95%, 22-55%, and ~15% during eruptions. The variable loss in chlorine is determined by the dynamics of magma ascent and extrusion. The larger rate of 55% is characteristic of either extensive degassing of evolved magma that slowly rises across the central volcanic conduits or a higher degree of fragmentation of fast rising magma during lateral dyke eruptions. This, in turn, affects the S/Cl ratio of emitted gas phases.

(2) Closed system degassing of water-rich primitive basaltic magma through lateral dykes results in bulk surface gas with S/Cl molar ratio of ~5.4 (35% mean Cl loss), Cl/F ratio of 2 and S/F ratio of 10. This process well accounts for the time-averaged S/Cl ratio of  $5 \pm 1$  measured in gas emissions of the 2002 flank eruption, greater magma fragmentation during most powerful lava fountaining being responsible for enhanced Cl release and a lower ratio of 3.7. Instead, increasing S/Cl ratio up to 19 on 24 November 2002 implies a separate gas transfer deepening down to ~2 km depth below the vents (50 MPa).

(3) In case of central conduit eruptions, sulphide immiscibility and temporary sulphur depletion of the melt strongly affect the evolution path of the gas phase. At between 50 and 30 MPa this latter has twice lower S/Cl ratio when the magma is sulphide saturated than when it is not. Compared to the computed bulk S/Cl ratio of 3.7 for closed system magma extrusion, the S/Cl ratio of 10 measured in a lava fountain powered by degassing of sulphide-saturated magma in June 2000 [34] implies bubble separation at ~50 MPa, or 2 km depth below the Southeast summit crater.

(4) Combining measurements of S/Cl/F ratios in gas emissions and the petrology of erupted solid products provide strong insight into the mechanism controlling a lava fountain.

(5) Finally, the non-eruptive excess gas discharge from Mt. Etna summit craters requires a mixed supply from shallow magma degassing in the volcanic conduits and a separate flow of deeper-derived sulphur-rich bubbles from sub-volcanic drains. Both convective renewal of the conduits and a high permeability of the magma can contribute to sustain this excess gas discharge.

**Acknowledgments.** We are particularly grateful to L. Raimbault (Ecole des Mines de Fontainebleau, France) for his help and participation to the fluorine data acquisition. We also thank O. Belhadj for her help in sample preparation and our INGV colleagues in Catania for fruitful discussions.

#### Appendix A: Analytical procedures and 2002 fluorine data

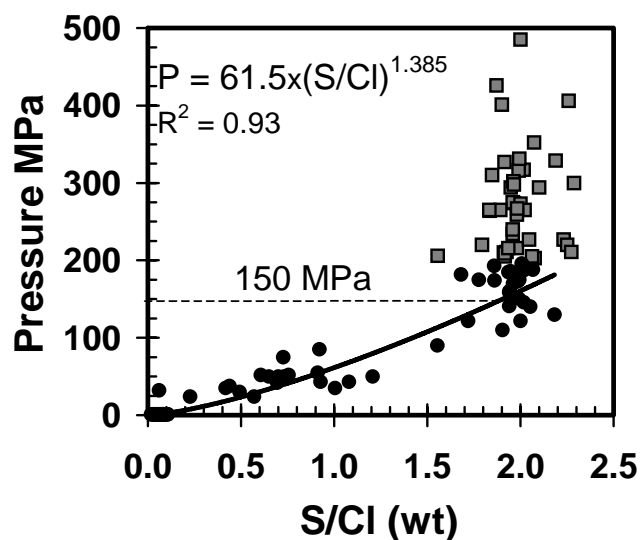
Fluorine was specifically analysed in the 2002 samples using a CAMECA IMS6f ion microprobe at the CIG (Ecole des Mines, Fontainebleau, France). All measurements were made using a Cs<sup>+</sup> primary beam, 5-10 µm analysed zone size and <sup>18</sup>O as internal standard. They were calibrated against reference glasses NBS612 (55±2 ppm), ALV981R23 (138±3 ppm), VNM (1010±20 ppm), CFA47 (2270±20 ppm) and KE12 (3830±90 ppm) [65,66].

Table. Dissolved volatiles in melt inclusions and glass embayments from the 2002 samples.

Samples	Fo <sup>1</sup>	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	S	Cl	F	S/Cl	Cl/F	P (MPa) <sup>2</sup>	
27-29 October 02	7-5c	81.7	1.96	0.236	2.67	0.312	0.163	0.099	1.91	1.65	327
	5-41a	81.5	1.94	0.186	3.18	0.295	0.160	0.082	1.85	1.95	310
	7-6	82.1	1.99	0.125	2.93	0.313	0.160	0.099	1.96	1.61	234
	8-3b	81.3	2.06	0.124	2.84	0.322	0.144	0.080	2.23	1.81	227
	8-15a	82.0	1.98	0.078	3.26	0.294	0.153	0.088	1.92	1.75	205
	8-4	80.7	1.89	0.063	3.07	0.287	0.144	0.076	1.99	1.89	175
	5-26b	78.5	2.82	0.029	1.24	0.182	0.200	0.129	0.91	1.55	55
	5-26a	78.5	3.07	0.029	1.10	0.133	0.219	0.147	0.61	1.49	52
11 Nov. 02	15-1a	81.1	1.99	0.110	2.56	0.319	0.159	0.098	2.01	1.63	196
	15-1e	81.1	2.04	0.117	2.22	0.325	0.168	0.111	1.94	1.51	185
	15-6a	80.9	1.96	0.097	2.65	0.338	0.167	0.079	2.02	2.13	187
21 November 02	24-1	80.6	2.08	0.176	2.72	0.347	0.174	0.089	2.00	1.95	273
	24-7b	81.6	1.98	0.114	2.74	0.318	0.165	0.081	1.93	2.04	211
	24-28b	81.3	1.86	0.134	2.37	0.308	0.135	nd	2.27	nd	211
	24-41	81.1	2.07	0.112	2.37	0.324	0.157	0.081	2.07	1.93	188
	24-28a	81.3	2.01	0.106	2.28	0.315	0.160	0.092	1.97	1.74	177
	24-3a	79.1	1.86	nd	2.03	0.291	0.171	0.098	1.70	1.74	nd
	09 December 02	35-30a	81.7	1.72	0.314	3.19	0.289	0.154	0.074	1.87	2.08
35-30b		81.7	1.77	0.147	3.06	0.294	0.160	0.077	1.83	2.07	265
35-16		80.0	2.00	0.114	2.82	0.314	0.162	0.082	1.93	1.99	216
35-10		81.3	2.19	0.103	2.82	0.330	0.159	0.092	2.08	1.74	203
35-6		80.0	1.86	0.113	2.44	0.299	0.161	0.096	1.86	1.67	193
35-9		81.7	2.03	0.086	2.20	0.308	0.155	0.089	1.98	1.75	152
35-1		81.5	1.99	0.052	2.72	0.314	0.162	0.096	1.94	1.68	141
35-31a		74.8	2.95	0.015	0.34	0.048	0.213	0.131	0.23	1.63	24
35-31b		74.8	2.72	nd	0.67	0.099	0.188	0.115	0.53	1.63	nd

<sup>1</sup> host olivine composition (Fo in mol% = 100×[Mg/(Mg+Fe)]); <sup>2</sup> Total fluid pressure computed from dissolved H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> using Volatilecalc program [48] are published in [25]. nd: not determined.

**Appendix B:** Figure showing the pressure-related evolutions of S/Cl ratio in melt inclusions and matrix glasses. Data are for the 2001 and 2002 lateral eruptions [14,25] and lava fountains at SEC (16 April 2000, [26]; 4 February 1999 [33]). The broad constancy of the S/Cl ratio ( $\sim 2$ ) in melt inclusions implies no sulphur degassing, until  $\sim 140 \pm 10$  MPa. Therefore, the relationship between the S/Cl ratio and pressure ( $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) is calculated for pressure  $\leq 140$  MPa.



## References

- [1] M.R. Carroll, J.D. Webster, Solubility of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas, in: M.R. Carroll, J.R. Holloway (Eds.), Volatiles in magmas, Mineral. Soc. Amer. Washington, DC, 30, 1994, pp. 231-279.
- [2] A. Robock, C. Oppenheimer, Volcanism and the Earth's atmosphere, AGU (Geophysical monograph series) 139 (2003) pp 360.
- [3] J.W. Hedenquist, J.B. Lowenstern, The role of magma in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370 (1994) 519-527.
- [4] I.A. Menyailov, Prediction of eruptions using changes in composition of volcanic gases, *Bull. Volcanol.* 39 (1975) 112-125.
- [5] R.B. Symonds, W.I. Rose, G.J.S. Bluth, T.M. Gerlach, Volcanic gas studies: methods, results and applications, in: M.R. Carroll, H.J. R. (Eds.), Volatiles in magmas, Mineralogical Society of America, Blacksburg, Washington, DC, 30, 1994, pp.1-66.
- [6] P. Allard, M. Burton, N. Bruno, T. Caltabiano, D. Condarelli, V. Longo, F. Mure, Remote sensing gas measurements during Etna's July-August 2001 eruption, Ass. GNV 9-11, Rome, October 2001 (2001).

- [7] M. Burton, P. Allard, F. Murè, C. Oppenheimer, FTIR remote sensing of fractional magma degassing at Mt. Etna, Sicily, *Geol. Soc. Spec. Publ.* 213 (2003) 281-293.
- [8] A. Aiuppa, C. Federico, G. Giudice, S. Gurrieri, A. Paonita, M. Valenza, Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes, *Earth Planet. Sci. Lett.* 222 (2004) 469-483.
- [9] A.T. Anderson, Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans, *Amer. Bull. Geol. Soc.* 85 (1974) 1485-1492.
- [10] D.W. Muenow, D.G. Graham, N.W.K. Liu, J.R. Delaney, The abundance of volatiles in Hawaiian tholeiitic submarine basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.* 42 (1979) 71-76.
- [11] T. Thordarson, S. Self, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 74 (1996) 49-73.
- [12] T. Thordarson, S. Self, N. Oskarsson, T. Hulsebosch, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD (Skaftar Fires) eruption in Iceland, *Bull. Volcanol.* 58 (1996) 205-225.
- [13] N. Métrich, A. Bertagnini, P. Landi, M. Rosi, Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy), *J. Petrol.* 42 (2001) 1471-1490.
- [14] N. Métrich, P. Allard, N. Spilliaert, D. Andronico, M. Burton, 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades, *Earth Planet. Sci. Lett.* 228 (2004) 1-17.
- [15] J.R. Delaney, D.W. Muenow, D.G. Graham, Abundance and distribution of water, carbon and sulfur in the glassy rims of submarine pillow basalts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 42 (1978) 581-594.
- [16] C.D. Byers, D.W. Muenow, M.O. Garcia, Volatiles in basalts and andesites from Galapagos spreading center, 85° to 86°, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1551-1558.
- [17] P.J. Michael, J.G. Schilling, Chlorine in mid-ocean ridge magmas: Evidence for assimilation of seawater-influenced components, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 3131-3143.
- [18] H. Bureau, N. Métrich, M. Semet, T. Staudacher, Fluid-magma decoupling in a hot spot volcano, *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999) 3501-3504.

- [19] J.E. Dixon, D.A Clague, P. Wallace, R. Poreda, Volatiles in alkalic basaltic basalts from the North Arch Volcanic field, Hawaii: extensive degassing of deep submarine-erupted alkalic series lavas, *J. Petrol.* 82 (1997) 368-378.
- [20] C.K. Unni, J.G. Schilling, Cl and Br degassing by volcanism along the Reykjanes Ridge and Iceland, *Nature* 272 (1978) 19-23.
- [21] T.M. Gerlach, Exsolution of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and S during eruptive episodes at Kilauea volcano, Hawaii, *J. Geophys. Res.* 91 (12) (1986) 177-185.
- [22] P. Wallace, Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 140 (2005) 217-240.
- [23] N. Métrich, R. Clocchiatti, Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkaline magmas of Etna, *Bull. Volcanol.* 51 (1989) 185-198.
- [24] N. Métrich, R. Clocchiatti, M. Mosbah, M. Chaussidon, The 1989-1990 activity of Etna magma mingling and ascent of H<sub>2</sub>O-Cl-S-rich basaltic magma. Evidence from melt inclusions, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 59 (1993) 131-144.
- [25] N. Spilliaert, P. Allard, N. Métrich, A.V. Sobolev, Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy), *J. Geophys. Res.* (in press).
- [26] N. Spilliaert, Dynamiques de remontées, dégazage et éruption des magmas basaltiques par les inclusions vitreuses et modélisation des processus dans le cas de l'Etna, 2000-2002, PhD Thesis IPG-Paris, 2006, pp 250.
- [27] J.E. Dixon, E.M. Stolper, An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids: Part II. Applications to degassing, *J. Petrol.* 36 (1995) 1633-1646.
- [28] P. Allard, P. Jean-Baptiste, W. D'Alessandro, F. Parello, B. Parisi, C. Flehoc, Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy *Earth Planet. Sci. Lett.* 148 (3-4) (1997) 501-516.
- [29] P. Allard, S. Alparone, D. Andronico, M. Burton, L. Lodato, F. Mure, T. Zgrog, Source process of cyclic fire fountaining at Mount Etna in 2000: a multidisciplinary study of the June 14 (63rd) event, *Geophys. Res. Abstr.* 5 (2003) 13079.
- [30] J.C. Tanguy, R. Clocchiatti, The Etnean lavas, 1977-1983: petrology and mineralogy, *Bull. Volcanol.* 47-4 (1984) 879-894.
- [31] P. Armienti, R. Clocchiatti, M. D'Orazio, F. Innocenti, R. Petrini, M. Pompilio, S. Tonarini, L. Villari, The long-standing 1991-1993 Mount Etna eruption: petrography and geochemistry of lavas, *Acta Vulcanol.* 4 (1994) 15-28.

- [32] S. La Delfa, G. Patanè, R. Clocchiatti, J.-L. Joron, J.-C. Tanguy, The February 1999 fissure eruption of Mt Etna: inferred mechanism from seismological and geochemical data, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 105 (2001) 121-139.
- [33] R. Moretti, Volatiles solubility with particular regard to sulphur species: theoretical aspects and application to etnean volcanics, PhD Thesis, Univ. Pisa, Italy, 2001.
- [34] P. Allard, M. Burton, F. Muré, Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas, *Nature* 433 (2005) 407-410.
- [35] D. Andronico, et al., A multi-disciplinary study of the 2002-03 Etna eruption: insights into a complex plumbing system, *Bull. Volcanol.* 67 (2005) 314-330.
- [36] P. Francis, A. Maciejewski, C. Chaffin, C. Oppenheimer, T. Caltabiano, SO<sub>2</sub> and HCl ratios in the plumes of Mount Etna and Vulcano determined by Fourier transform spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.* 22 (1995) 1717-1720.
- [37] M. Pennisi, M.-F. Le Cloarec, Variations of Cl, F, and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995, *J. Geophys. Res.* 103 (B3) (1998) 5061.
- [38] D.K. Chester, A.M. Duncan, J.E. Guest, C.R.J. Kilburn, Mount Etna: the anatomy of a volcano, 404 pp., Chapman and Hall, London, 1985.
- [39] S. Branca, P. Del Carlo, Eruption of Mt. Etna during the past 3,200 years: a revised compilation integrating the historical and stratigraphic records, in: Calvari, Bonaccorso, Coltelli, D. Negro, Falsaperla (Eds.), Mt. Etna: Volcano Laboratory, AGU (Geophysical monograph series), 2004, pp.111-128.
- [40] P. Allard, Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna, *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997) 2219-2222.
- [41] P. Allard, J. Carbonnelle, D. Dajčević, J.C. Le Bronec, P. Morel, J.M. Maurenas, M.C. Robe, R. Faivre-Pierret, J.C. Sabroux, P. Zettwoog, Eruptive and diffuse emissions of carbon dioxide from Etna volcano, *Nature* 351 (1991) 387-391.
- [42] T. Caltabiano, R. Romano, G. Budetta, SO<sub>2</sub> flux measurements at Mount Etna, Sicily, *J. Geophys. Res.* 99 (D6) (1994) 12,809-12,819.
- [43] T. Caltabiano, M. Burton, S. Giammanco, P. Allard, N. Bruno, F. Murè, R. Romano, Volcanic Gas Emission From the Summit Craters and Flanks of Mt. Etna, 1987-2000, in: Calvari, Bonaccorso, Coltelli, Del Negro, Falsaperla (Eds.), Mt. Etna: Volcano Laboratory, AGU (Geophysical monograph series), 2004, pp.111-128.
- [44] B. Bencke, M. Neri, The July-August 2001 eruption of Mt Etna (Sicily), *Bull. Volcanol.* 65 (2003) 461-476.

- [45] R. Clocchiatti, M. Condomines, N. Guénot, J.-C. Tanguy, Magma changes at Mount Etna: the 2001 and 2002–2003 eruptions, *Earth Planet. Sci. Lett.* 226 (2004) 397-414.
- [46] A. Bonaccorso, M. Aloisi, M. Mattia, Dike emplacement forerunning the Etna July 2001 eruption modelled through continuous tilt and GPS data, *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002) 13.
- [47] D. Patanè, P. De Gori, C. Chiarabba, A. Bonaccorso, Magma ascent and the pressurization of Mount Etna's volcanic system, *Science* 299 (2003) 2061-2063.
- [48] S. Newman, J.B. Lowenstern, Volatilecalc: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic Excel, *Comput. Geosci.* 28 (5) (2002) 597-604.
- [49] R.A. Corsaro, M. Pompilio, Buoyancy-controlled eruption of magmas at Mt Etna, *Terra Nova* 16 (1) (2004) 16-22.
- [50] N. Métrich, P. Schiano, R. Clocchiatti, R. Maury, Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan island (Luzon volcanic arc, Philippines), *Earth Planet. Sci. Lett.* 167 (1999) 1-14.
- [51] P. Allard *Géochimie Isotopique et Origine de l'eau, du Carbone et du Soufre dans les Gaz Volcaniques: Zones de Rift, Marges Continentales et Arcs Insulaires*, PhD Thesis, Paris 7 Univ. 1986
- [52] R. Moretti, P. Papale, On the oxidation state and volatile behavior in multi-component gas phase equilibria, *Chem. Geol.* 213 (1-3) (2004) 265-280.
- [53] N. Métrich, R. Clocchiatti, Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4151-4160.
- [54] N. Métrich, M. Bonnin-Mosbah, J. Susini, B. Menez, L. Galois, Presence of sulphite (S<sup>IV</sup>) in magmas: implications for volcanic sulphur emissions, *Geophys. Res. Lett.* 29/11 (2002) 33-1-4.
- [55] J.G. Schilling, M.B. Bergeron, R. Evans, Halogens in the mantle beneath the North Atlantic, *Royal Soc. Phil. Trans.* A297 (1980) 147-178.
- [56] T.M. Gerlach, E.J. Graeber, Volatile budget of Kilauea volcano, *Nature* 313 (1985) 273-277.
- [57] J.E. Gardner, A. Burgisser, M. Hort, M. Rutherford, Experimental and model constraints on degassing magma during ascent and eruption, *Amer. Bull. Geol. Soc.* (in press)
- [58] A. Jambon, Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements, in: M.R. Carroll, J.R. Holloway (Eds.), *Volatiles in magmas*, Mineral. Soc. Amer., Washington, DC, 30, 1994, pp. 479-509.



- [59] H. Bureau, H. Keppler, N.Métrich, Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 183 (2000) 51-60.
- [60] K. Kazahaya, H. Shinohara, G. Saito, Excessive degassing of Izu-Oshima volcano: magma convection in a conduit, *Bull. Volcanol.* 56 (1994) 207-216.
- [61] D.S. Stevenson, A. Blake, Modelling the dynamics and thermodynamics of volcanic degassing, *Bull. Volcanol.* 60 (1998) 307-317.
- [62] F. Lentini, The geology of Mt Etna basement, *Mem. Soc. Geol. It.* 23 (1982) 7-25.
- [63] C. Klug, K.V. Cashman, Permeability development in vesiculating-magmas: implications for fragmentation. *Bull. Volcanol.* 58 (1996) 87-100.
- [64] J. Blower, Factors controlling permeability-porosity relationships in magma, *Bull. Volcanol.* 63 (2001) 497-504.
- [65] M. Mosbah, N. Métrich, P. Massiot, PIGME fluorine determination using a nuclear microprobe with application to glass inclusions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 58 (1991) 227-231.
- [66] S.M. Straub, G.D. Layne, The systematics of chlorine, fluorine and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (21) (2003) 4179-4203.





**Chapitre V**

—

**Contraintes isotopiques  
sur l'origine du soufre et de  
l'eau à l'Etna**



Dans ce dernier chapitre nous présentons les toute premières analyses isotopiques, par microsonde ionique, du soufre et de l'eau dissous dans les inclusions vitreuses les plus primitives du magma actuel de l'Etna. Les résultats apportent des informations nouvelles sur l'origine des ces deux constituants et, par conséquent, sur la source des magmas de l'Etna. La majorité des données ayant été obtenues peu avant la rédaction de ce mémoire, les interprétations sont encore préliminaires et feront l'objet de publications ultérieures.

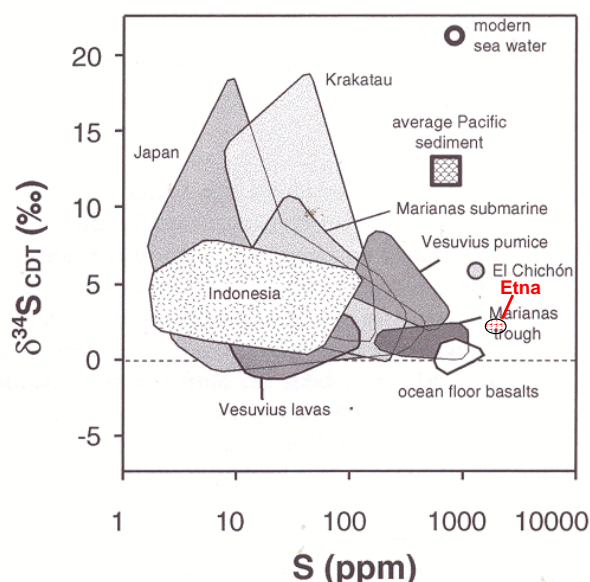
## V-1. Problématique et objectifs

Comme déjà rappelé, l'Etna est l'un des volcans au monde les plus productifs en dioxyde de soufre, ses émissions représentant entre 6 et 10% des émissions globales du volcanisme subaérien [Allard et al., 1991 ; Allard, 1997]. Cette productivité exceptionnelle est due à la conjonction de deux facteurs: i) l'intense activité du volcan et ii) la richesse en soufre ( $0.3 \pm 0.02$  % poids) de ses basaltes alcalins [Métrich et al., 1993 ; Métrich and Clocchiatti, 1989, 1996; Métrich et al., 2004 ; Spilliaert et al., sous presse ; et Chapitre III]. Cette particulière richesse en soufre des basaltes etnéens s'explique en premier lieu par leur contenu élevé en eau, précisément quantifiée dans le cadre de ce travail (Chapitre III), et par leur haut degré d'oxydation, supérieur d'au moins 0,3-0,5 unités Log au tampon redox Nickel-Nickel Oxyde ( $\Delta\text{NNO} + 0,3-0,5$  ; [Métrich and Clocchiatti, 1996 ; Métrich et al., 2002]). On sait en effet que les basaltes oxydés ou/et riches en eau - l'un et l'autre étant liés - peuvent dissoudre beaucoup plus de soufre, sous forme sulfate ( $\text{S}^{6+}$ ), que les basaltes océaniques, plus réduits, dans lesquels la solubilité du soufre, principalement sous forme sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ), est limitée par le contenu en fer [e.g. Katsura and Nagashima, 1974 ; Haughton et al. 1974; Mathez, 1976 ; Sakai et al., 1984 ; Wallace and Carmichael, 1992, 1994]. Ces derniers contiennent en moyenne entre 800 et 1500 ppm poids de S et sont souvent à saturation, indiquée par la présence commune de globules de sulfure [e.g. Moore and Fabbi, 1971 ; Haughton et al. 1974 ; Mathez, 1976]. Au contraire, dans les basaltes de l'Etna le soufre est majoritairement dissous sous forme sulfate, au minimum à 40-60% selon les rapports  $\text{S}^{6+}/\Sigma\text{S}$  mesurés par microsonde électronique [Métrich and Clocchiatti, 1996].

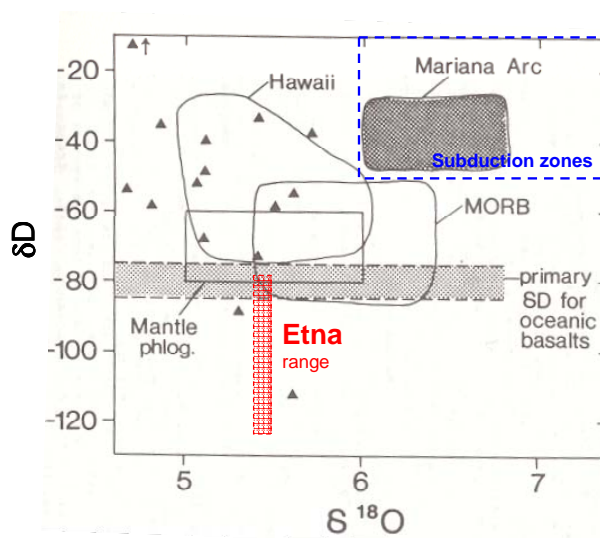
Cependant, il est possible en plus que la richesse en soufre et en eau des basaltes de l'Etna, déjà observable dans les tholéiites initiales du volcan [Clocchiatti et al., 1992], soit un trait particulier de sa source mantellique et de son environnement géotectonique, voire de contaminations crustales lors de la migration des magmas vers la surface (substratum

sédimentaire). Les données géochimiques disponibles (Chapitre I) suggèrent que l'Etna est alimenté par une source mantellique de type OIB et à affinité HIMU [Hoernie et al., 1995 ; Clocchiatti et al., 1998 ; Albarède, 1992], commune au volcanisme européen occidental et méridional [Hoernie et al., 1995], mais localement marquée par des influences de type arc possiblement dues à la subduction Ionienne toute proche (enrichissement relatif en éléments traces mobiles dans les fluides aqueux, valeurs relativement élevées des rapports Th/Ta et Nb/Ta, des rapports isotopiques du bore et du plomb, richesse en Cl et bas rapport S/Cl; [e.g. Carter and Civetta, 1977 ; Beccaluva et al., 1982 ; Treuil et Joron, 1984 ; Armienti et al., 1989 ; Tonarini et al., 2001 ; Schiano et al., 2001 ; Métrich et al., 2004]).

L'analyse isotopique du soufre et de l'eau dissous dans les inclusions vitreuses des magmas primitifs de l'Etna devrait donc fournir des indications éclairantes sur ce point. En effet, les rapports D/H et  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  des sources mantelliques contaminées par subduction de croûte océanique et de sédiments marins ( $\delta\text{D} \sim -30 \pm 20\text{‰}$  et  $\delta^{34}\text{S} \sim +4$  à  $+12\text{‰}$ ; [e.g. Allard, 1983, 2003 ; Poreda, 1985 ; Kusakabe et al., 1989 ; Taran et al., 1997 ; Giggenbach, 1992 ; Van De Hoog et al., 2001]) diffèrent nettement des rapports caractéristiques des MORB et des OIB non altérés, ou des péridotites mantelliques ( $\delta\text{D} \sim -70 \pm 10\text{‰}$  et  $\delta^{34}\text{S}: 0 \pm 2\text{‰}$ ; [e.g. Craig et Lupton, 1976 ; Kyser et O'Neil, 1984 ; Pineau et Javoy, 1994 ; Sakai et al., 1984 ; Chaussidon et al., 1989 ; Taylor, 1986]). Les Figures V-1 et V-2 illustrent les différences isotopiques entre ces produits et réservoirs.



**Figure V-1.** Diagramme montrant les variations du  $\delta^{34}\text{S}$  en fonction de la teneur en S dans les magmas d'arc et les basaltes océaniques. Sont également reportées les valeurs de l'eau de mer et des sédiments du Pacifique [De Hoog et al., 2001]. Nos résultats concernant le magma primitif de l'Etna sont représentés en rouge.



**Figure V-2.** Diagramme montrant les variations du  $\delta\text{D}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  des magmas en différents contextes volcaniques [Kyser, 1994]. Est reporté, pour comparaison, l'intervalle en  $\delta\text{D}$  que nous avons mesuré dans les inclusions les plus primitives de l'Etna. La valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  pour les basaltes étnéens est tirée de [Allard, 1978].

Les seules données isotopiques disponibles à ce jour sur S et H<sub>2</sub>O à l'Etna concernent les gaz magmatiques (800-1100°C), prélevés à plusieurs reprises au contact du magma ou/et aux cratères sommitaux dans les années 1975-1986 [Allard, 1978, 1986], ainsi qu'une unique analyse D/H, par chauffage et extraction sous vide, de l'eau incluse dans un pyroxène [Sobolev et al., 1990]. Les mesures effectuées dans les gaz montrent des  $\delta^{34}\text{S}$  variant entre +0.8 et +2.6 ‰ et des  $\delta\text{D}$  entre -55 et -45 ‰, qui ont été interprétées comme indiquant une source magmatique de type OIB, éventuellement influencée par la subduction ionienne toute proche [Allard, 1986]. Mais la possibilité de contaminations partielles et superficielles par des fluides crustaux a également été considérée, notamment pour la vapeur d'eau, dont le  $\delta\text{D}$  moyen n'est pas très éloigné de celui des abondantes précipitations météoriques locales [Allard, 1978, 1986]. L'analyse isotopique des inclusions vitreuses dans le magma peut donc contribuer à élucider ces questions.

Nous avons donc entrepris de mesurer les rapports D/H ( $\delta\text{D}$ ) et  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$ ) d'une série d'inclusions vitreuses les plus primaires de nos produits de l'éruption latérale de 2002, correspondant à la phase initiale la plus violente (27-29 octobre). Pour cette étude, nous avons utilisé les deux microsondes ioniques du CRPG de Nancy, en collaboration avec E. Deloule (IMS3f) et dans le cadre d'un projet approuvé par le comité scientifique de la IMS1270. Notre objectif était double:

1) Caractériser l'origine de S et H<sub>2</sub>O dans le magma actuel de l'Etna, par analyse isotopique des inclusions les plus primitives. Les profondeurs de piégeage de ces inclusions,  $\geq 10$  km sous la base du volcan, garantissent en effet une bonne préservation de la signature isotopique initiale de S et H<sub>2</sub>O : premièrement, parce que l'exsolution de ces deux constituants ne commence qu'à des profondeurs bien inférieures, respectivement  $\leq 5$  km et  $< 3$  km sous la base du volcan, comme démontré aux Chapitres III et IV ; deuxièmement, parce qu'elles permettent d'écarter l'influence potentielle de contaminations crustales superficielles, tant par les eaux météoriques et le système hydrothermal, que par les évaporites Messiniennes ( $\delta^{34}\text{S}$ : +19-22‰) qui sont intercalées dans les couches supérieures du substratum sédimentaire. Enfin, la non saturation en soufre des inclusions primitives (absence totale de globule de sulfure) garantit la préservation de leur  $\delta^{34}\text{S}$  et en simplifie l'interprétation.

2) Ajouter des contraintes isotopiques à la modélisation des mécanismes de dégazage magmatique. En effet, des fractionnements isotopiques significatifs peuvent accompagner l'exsolution et le dégazage de S et H<sub>2</sub>O lors de la décompression d'un magma, même à haute température [e.g. Taylor, 1986, et références incluses]. L'ampleur de ce fractionnement vapeur/liquide et son sens (positif ou négatif) dépendent de la spéciation chimique de S et H dans le magma et dans la phase gazeuse en fonction de T, P et des conditions redox, ainsi que du degré d'ouverture ou fermeture du système lors du dégazage [e.g. Taylor, 1986 ; Pineau et al., 1998 ; De Hoog et al., 2001]. En particulier, une variation des conditions redox du magma au cours de sa décompression et différenciation peut faire varier significativement les proportions relatives des espèces soufrées dans le liquide et dans la phase gazeuse [e.g. Moretti et Papale, 2004] - et donc la valeur du fractionnement en <sup>34</sup>S. De même, le fractionnement isotopique du deutérium va dépendre de l'évolution de la spéciation chimique de l'eau dans le magma [e.g. Taylor, 1986 ; Pineau et al., 1998].

Pour cela, nous avons donc aussi sélectionné et analysé des inclusions vitreuses et des golfes variablement évolués et dégazés, représentant au mieux la séquence de différenciation et dégazage du magma lors de son ascension. La comparaison isotopique entre ces échantillons, les inclusions les plus primitives, et les gaz magmatiques de l'Etna peut ainsi nous aider à mieux contraindre les mécanismes de dégazage. Cependant, les données obtenues sont encore en cours d'élaboration et ne sont donc pas présentées dans ce mémoire.

## V-2. Méthodologie

Les procédures analytiques utilisées sont décrites au Chapitre II. La composition chimique des inclusions et leurs teneurs en S et Cl ont été mesurées par microsonde électronique. H<sub>2</sub>O a été dosée directement par microsonde ionique. On rappelle que les analyses isotopiques ont été calibrées en utilisant, comme standards, des verres volcaniques etnéens de composition analogue à nos échantillons (matrices équivalentes), préparés ad hoc, dont les concentrations et les rapports isotopiques - mesurés indépendamment - couvrent une gamme de valeurs adaptée (Chapitre II). Les incertitudes analytiques conduisent à une erreur moyenne de  $\pm 1\%$  sur nos résultats en  $\delta^{34}\text{S}$  et de  $\pm 10\%$  sur les  $\delta\text{D}$  (Chapitre II).

Compte tenu de la disponibilité restreinte des SIMS du CRPG, des délais impartis pour la thèse, et de la nécessité d'analyser des inclusions non préalablement endommagées par les

autres techniques utilisées (microsonde nucléaire, notamment) mais en même temps bien caractérisées du point de vue de leur composition, seul un nombre limité d'échantillons a pu être étudié. Les résultats sont présentés dans les deux Tableaux V-1 et V-2.

**Tableau V-1.**  $\delta^{34}\text{S}$  des inclusions vitreuses et des golfes des olivines du magma basaltique émis en 2002.

Echantillon <sup>a</sup>	Type	Fo %mol <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> O %	S ppm	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	±	H <sub>2</sub> O % <sup>c</sup>
5-118b	Inclusion	82,1	1,86	3350	+0,5	0,7	>3
5-117a	Inclusion	81,8	1,92	3130	+2,3	0,8	>3
5-118c	Inclusion	82,1	1,96	3340	+2,7	0,6	>3
5-148g2	Golfe	79,7	1,96	3030	+1,0	0,7	>3
5-117b	Inclusion	81,8	1,97	3230	+3,2	0,7	>3
5-102	Inclusion	81,8	1,98	3345	+2,4	0,4	>3
5-100a	Inclusion	81,5	2,01	3420	+2,1	0,7	>3
5-106	Inclusion	81,0	2,01	3225	+4,7	0,7	>3
5-100g	Golfe	81,5	2,06	2745	+2,0	0,7	>2
5-110b	Inclusion	81,5	2,10	3400	+2,9	0,8	>3

<sup>a</sup> Les lettres suivant le numéro permettent de distinguer les inclusions ou les golfes, lorsque plus d'une inclusion a été analysée dans un cristal; <sup>b</sup> Teneur en forstérite de l'olivine ( $\text{Fo}=[100 \times \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})]$ ); <sup>c</sup> estimation semi-quantitative de la teneur en H<sub>2</sub>O à partir du total des analyses par microsonde électronique.

Echantillon <sup>a</sup>	Type	Fo %mol. <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> O %	H <sub>2</sub> O % <sup>c</sup>	CO <sub>2</sub> %	$\delta\text{D}$ ‰	±
5-123	Inclusion	81,3	1,84	4,0	nd	-76	12
5-127g	Golfe	80,9	1,96	4,0	nd	-74	9
5-135a	Inclusion	81,7	2,05	4,0	nd	-126	11
5-127a	Inclusion	81,1	1,90	3,9	nd	-87	12
5-134a	Inclusion	81,2	2,02	3,9	nd	-85	12
5-40	Inclusion	82,4	1,79	3,5	0,16	-90	4
5-131	Inclusion	81,2	2,05	3,5	nd	-120	13
5-41b	Inclusion	81,5	1,91	3,3	0,28	-85	6
B7	Inclusion	78,8	1,88	3,1	nd	-140	14

**Tableau V-2.**  $\delta\text{D}$  des inclusions vitreuses et des golfes des olivines du magma basaltique émis en 2001 et 2002.

<sup>a</sup> Les lettres suivant le numéro permettent de distinguer les inclusions ou les golfes, lorsque plus d'une inclusion a été analysée dans un cristal; <sup>b</sup> Teneur en forstérite de l'olivine ( $\text{Fo}=[100 \times \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})]$ ); <sup>c</sup> les valeurs en italiques représentent les teneurs en H<sub>2</sub>O obtenues à la SIMS de Nancy. L'erreur relative estimée sur ces valeurs est de 10 %, alors que pour les autres elle est de 5%. Une nouvelle série d'expérience est prévue pour affiner ces résultats. nd : non déterminé



### V-3. Composition isotopique et origine du soufre

Le Tableau V-1 montre que les inclusions les plus primitives et les plus riches en soufre ( $\geq 2800$  ppm) que nous avons analysées (olivines hôtes  $Fo \geq 81$ ,  $K_2O = 1,9-2\%$ ,  $P_2O_5 < 0,65\%$ ,  $H_2O \geq 3,5\%$  estimés par déficit à 100% des compositions, et  $S/Cl = 2$ ) ont un  $\delta^{34}S$  compris entre  $+0,5$  et  $+4,7$  ‰ ( $\pm 1$ ) par rapport au standard CDT (troïlite de Canyon Diablo). Surtout, six d'entre elles (sur huit), ainsi que deux golfes (verres inclus), sont bien groupés autour d'une valeur moyenne d'environ  $+2,4 \pm 0,4$  ‰ (en tenant compte des barres d'erreur). Seules deux inclusions ont un  $\delta^{34}S$  nettement inférieur ( $+0,5\%$ ) ou supérieur ( $+4,7\%$ ). Bien qu'aussi primitives que les 6 autres, on ne peut que les considérer comme des singularités à ce stade.

Le  $\delta^{34}S$  moyen de  $+2,4 \pm 0,4\%$  défini par la majorité des inclusions caractérise donc le soufre initialement dissous dans le magma de l'Etna. On note que ce  $\delta^{34}S$  est remarquablement semblable aux valeurs supérieures mesurées dans les gaz magmatiques du volcan [Allard, 1978, 1986]. Il se situe à la limite supérieure du domaine isotopique des MORB et des OIB. Toutefois, si on le compare aux valeurs moyennes les plus typiques du manteau supérieur ( $0,5 \pm 1$  ‰ ; Figure V-1), il permet un possible enrichissement de l'ordre de 1‰ en  $^{34}S$  (comparable, cependant, à l'incertitude analytique). Une contamination crustale étant exclue par la profondeur de piégeage des inclusions, cet enrichissement devrait être symptomatique de la source magmatique. Deux alternatives sont alors ouvertes:

- Si, comme le suggèrent les données géochimiques, l'Etna est représentatif du manteau de type OIB qui a alimenté et alimente le volcanisme européen – et dont l'extension sous l'Europe méridionale et occidentale se voit bien par tomographie sismique [Hoernie et al., 1995], alors cette source pourrait être relativement riche en soufre et en  $^{34}S$ . Une telle particularité peut avoir plusieurs origines: i) un faible taux de fusion partielle, qui peut concentrer tant S que son isotope 34 dans les liquides formés (de 0,8 à 1,6‰ au plus, selon Alt et al. [1993]) ; ii) une précipitation fractionnée de sulfures immiscibles dans le manteau qui, notamment en conditions oxydantes (richesse en eau), peut légèrement augmenter le  $\delta^{34}S$  du liquide [Alt et al., 1993 ; Mandeville et al., 1998] ; ou encore iii) un recyclage ancien de croûte océanique et de sédiments, cohérent avec les anomalies HIMU des laves, qui pourrait avoir enrichi la source mantellique européenne en  $^{34}S$ .

- L'autre alternative est celle d'une contamination locale et plus 'récente' de la source magmatique de l'Etna par du soufre riche en  $^{34}S$  dérivé de la subduction Ionienne. C'est une hypothèse compatible avec les autres indicateurs géochimiques d'un apport de fluides aqueux

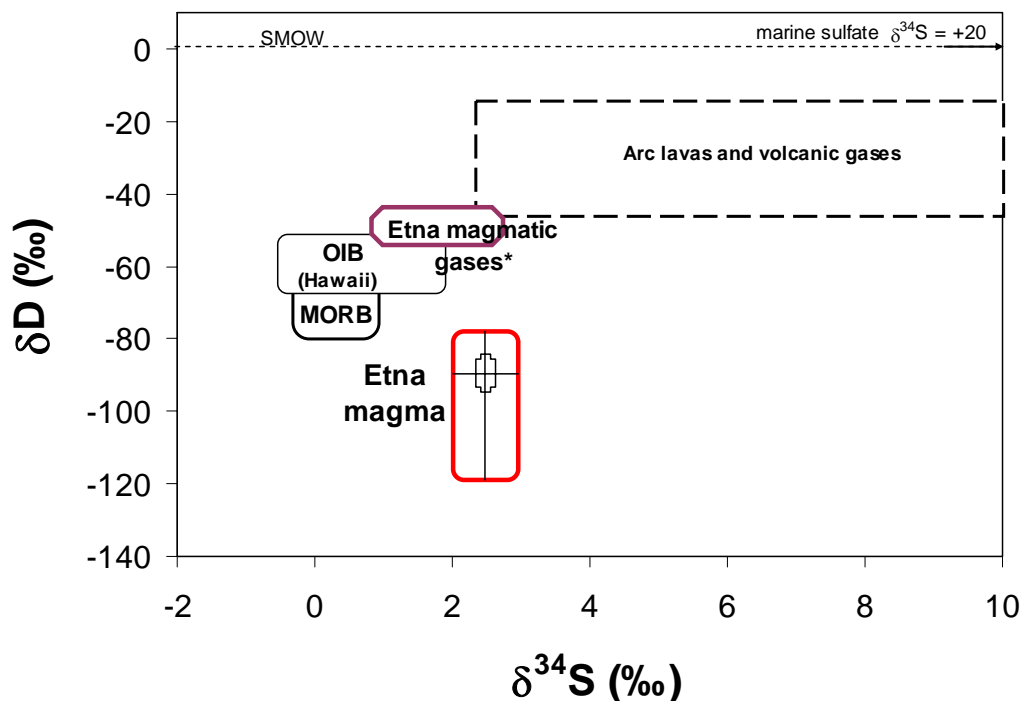
ou/et silicatés provenant de cette subduction. Toutefois, l'apport exact en  $^{34}\text{S}$  est difficile à prédire car le  $\delta^{34}\text{S}$  d'une plaque subductée est extrêmement hétérogène et variable, selon son degré d'altération (son âge) et sa composition (nature et proportions des sédiments, lesquelles varient selon les régions). Sans entrer dans les détails, notons juste que le  $\delta^{34}\text{S}$  moyen de la croûte océanique altérée est de seulement  $\sim +0,9\text{‰}$  [e.g. Alt, 1995] et que seuls les sulfates contenus dans les sédiments marins (35% du soufre total subducté,  $\delta^{34}\text{S}$ : +15 à +20‰ ; [Alt and Burdett, 1992]) constituent un réservoir suffisamment riche en soufre et en  $^{34}\text{S}$  pour pouvoir affecter le  $\delta^{34}\text{S}$  du manteau. Un simple mélange entre du  $\text{S}^{6+}$  issu de ces sédiments et du soufre MORB de  $\delta^{34}\text{S}$  compris entre 0 et +1,5 ‰ impliquerait l'addition de 5 à 16% de soufre d'origine marine pour expliquer un  $\delta^{34}\text{S}$  de +2,4‰ à l'Etna.

Distinguer entre ces deux alternatives est difficile, voire impossible en l'état actuel des connaissances et va au-delà des objectifs principaux de notre étude. Notons cependant qu'un apport de 5-16% de soufre d'origine sédimentaire par la subduction Ionienne ne suffirait pas à expliquer la richesse en soufre des basaltes etnéens, comparée aux autres basaltes alcalins océaniques et intra-plaque. Nous pensons donc plus plausible que cette richesse en soufre et le  $\delta^{34}\text{S}$  mesuré constituent une signature géochimique intrinsèque du manteau local et, éventuellement, du manteau OIB européen. Cette dernière observation est cohérente avec le fait que les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés à l'Etna (7,0-7,5 Ra ; [Marty et al., 1994 ; Allard et al., 1991, 1997 ; Caracausi et al., 2003]) mais aussi sur les volcans du rift du canal de Sicile (Pantelleria, Linosa ; [Parello et al., 2000 ; Allard et al., en préparation]) sont les plus élevés mesurés en Europe occidentale et méridionale.

#### V-4 Composition isotopique et origine de l'eau

Les inclusions les plus primitives, représentant le magma basaltique émis au début de l'éruption de 2002 (27-29 octobre), révèlent un  $\delta\text{D}$  compris entre -120 et -80‰, pour l'eau dissoute dans le magma de l'Etna avant dégazage (Tableau V-2 et Figure V-3). Bien qu'assez large, cet intervalle isotopique est très inférieur aux  $\delta\text{D}$  précédemment mesurés dans les gaz du volcan (-55 à -45‰ ; [Allard, 1978, 1986]) et est clairement distinct des valeurs attendues pour une source contaminée par de l'eau subductée ( $\sim -30 \pm 20\text{‰}$  en moyenne ; [e.g. Poreda, 1985 ; Giggenbach, 1992 ; Taran et al., 1998 ; Pineau et al., 1999]). Si l'on considère la valeur moyenne de nos données,  $\sim -95 \pm 15\text{‰}$ , on constate qu'elle est proche du  $\delta\text{D}$  de -79‰

précédemment mesuré pour des verres piégés dans un pyroxène de l'Etna [Sobolev et al., 1990]. A noter, cependant, qu'il s'agissait là de verres déjà évolués (de composition trachybasaltique), ne contenant plus que 1% poids d'eau [Sobolev et al., 1990] et donc peu représentatifs du magma initial.



**Figure V-3.** Composition isotopique de l'eau et du soufre dans le magma (ce travail) et dans les gaz magmatiques [Allard, 1978, 1986] de l'Etna, comparés au domaine de variation des MORB, des OIB et des produits du volcanisme d'arc.

Ce  $\delta D$  de  $\sim -95 \pm 15$ ‰ est même inférieur aux valeurs typiques d'un manteau de type MORB ( $-70 \pm 10$ ‰ ; [Craig et Lupton, 1976 ; Kyser et O'Neil, 1984 ; Pineau et Javoy, 1994] et Figure V-2) ou du manteau qui alimente le volcanisme de hot spot à Hawaii ( $-63 \pm 11$ ‰ ; [Hauri et al., 2002] Comme le fractionnement isotopique global entre  $H_2O$  vapeur et magma est positif [e.g. Taylor, 1986 ; Pineau et al., 1998], l'effet du dégazage est d'appauvrir en deutérium le liquide restant. C'est vrai aussi pour le manteau. Un  $\delta D$  de  $\sim -95 \pm 15$ ‰ pour l'Etna suggère donc une source mantellique plutôt appauvrie, ce qui serait cohérent, par exemple, avec les rapports isotopiques de Sr et Nd [e.g. Carter et Civetta, 1977 ; Armienti et al., 2002], mais ce qui est en totale contradiction avec la richesse en eau des basaltes etnéens, qui implique une source hydratée ! On peut simplement noter que ce  $\delta D$  ressemble aux  $\delta D$  des minéraux hydratés analysés dans des péridotites d'Hawaii [Deloule et al., 1991]. En accord avec le modèle pétrogénétique de Tanguy et al. [1997], basé sur les rapports  $K_2O/Na_2O$  et  $La/Tb$  des laves de l'Etna, il n'est donc pas impossible que ce bas  $\delta D$  reflète un

manteau supérieur qui a été métasomatisé et enrichi en minéraux hydratés (phlogopite ?) par infiltration de liquides silicatés riches en potassium et en eau, provenant par faible taux de fusion partielle de niveaux mantelliques plus profonds. Cette hypothèse serait cohérente avec les bas rapports  $H_2O/Nb$  (1000) et  $H_2O/Y$  (1400) des magmas de l'Etna - calculés à partir des teneurs en eau des inclusions et celles en Nb et Y du basalte hôte - qui se distinguent très nettement des rapports traçant l'influence de fluides aqueux en domaine de subduction [Cervantes and Wallace, 2003].

Clairement, plus de données isotopiques sur les inclusions vitreuses des magmas actuels et anciens de l'Etna sont encore nécessaires pour pouvoir vérifier cette hypothèse et préciser l'origine ultime de l'eau qu'ils contiennent.

En résumé, sur la base de ces premières données, nous pouvons simplement conclure que les rapports isotopiques du soufre et de l'eau dans le magma de l'Etna excluent une influence importante de la subduction Ionienne sur la source mantellique locale (Figure V-3). Cette conclusion va à l'encontre d'interprétations récentes de l'évolution géochimique des magmas etnéens au cours du temps [e.g. Schiano et al., 2001] et ouvre de nouvelles perspectives de recherche pour élucider cette question.



# **Synthèse et perspectives**



Les objectifs de ce travail ont été de déterminer (i) l'abondance en constituants volatils ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , S, Cl, F) des magmas actuels de l'Etna, et (ii) de modéliser leur comportement lors des processus de dégazage en relation avec la nature des dynamismes éruptifs. Les résultats acquis apportent une base de données nécessaire à l'interprétation des mécanismes de dégazage contrôlant les dynamismes éruptifs et la composition des émissions gazeuses. Ils sont complétés par des premières analyses isotopiques de S et  $\text{H}_2\text{O}$  dans les inclusions primitives, qui permettent de contraindre l'origine de ces deux constituants et, ainsi, de mieux caractériser la source des magmas actuels de l'Etna.

On souligne ci-dessous les apports de ce travail qui, à notre sens, sont les plus marquants.

### ***1. Constituants volatils dans le magma de l'Etna et évolution des laves depuis 3 décennies***

Grâce à une activité éruptive exceptionnelle entre 2000 et 2002, nous avons pu déterminer systématiquement le contenu en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl, F du magma actuel de l'Etna, enregistré par les inclusions vitreuses des olivines. En particulier, nous présentons les premières données sur les éléments volatils ( $\geq 4\%$  au total) du magma basaltique ( $\text{MgO} > 7\%$ ) le plus primitif émis depuis 140 ans. Ce magma, riche en  $\text{K}_2\text{O}$  (1,7%) et en eau ( $\geq 3,4\%$ ), représente le terme parental des trachybasaltes qui constituent la majorité des produits émis. Outre sa richesse en alcalins, ses rapports S/Cl (2), Cl/F (1,8) et Cl/ $\text{H}_2\text{O}$  (0,05) permettent de le distinguer des magmas historiques émis jusqu'au début des années 1970. Ces caractéristiques, ainsi que la composition des roches totales, démontrent que l'évolution géochimique des laves de l'Etna au cours des trois dernières décennies est bien due à l'injection d'un nouveau magma basaltique riche en alcalins dans le système d'alimentation, et non pas à un processus de contamination crustale superficielle comme proposé précédemment. Ceci est confirmé par l'enregistrement de ces changements géochimiques dans les inclusions vitreuses piégées à plus de 10 km de profondeur sous le volcan. Nous montrons que le nouveau magma s'est progressivement mélangé et substitué aux magmas résidents antérieurs, et qu'il est aujourd'hui prépondérant dans le système d'alimentation. Les deux éruptions latérales de 2001 et 2002 en constituent la première émission directe en quantité importante ( $\sim 130 \times 10^6 \text{ m}^3$ ).



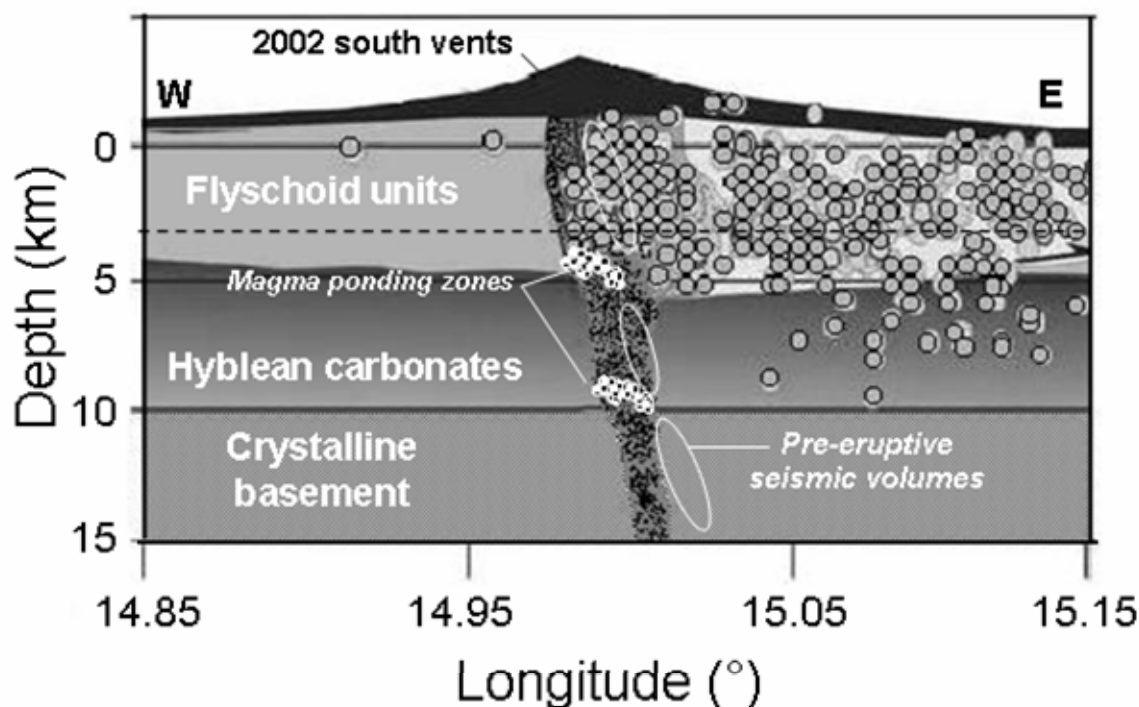
## 2. Composition isotopique et origine de l'eau et du soufre

Nos premières analyses isotopiques en  $\delta D$  et  $\delta^{34}S$  des inclusions les plus primitives et les plus riches en eau ( $\sim 3,5\%$ ) et en soufre ( $\sim 0,3\%$ ) apportent de nouvelles contraintes sur l'origine de ces deux constituants et sur la source du nouveau magma. Les  $\delta D$  compris entre  $-120$  et  $-80\text{‰}$ , et le  $\delta^{34}S$  moyen de  $+2,4 \pm 0,4\text{‰}$  sont sensiblement différents des valeurs de référence pour les MORB ( $-70 \pm 10\text{‰}$  et  $+0,5 \pm 1\text{‰}$ , respectivement) et encore plus de celles caractérisant les zones de subduction ( $-30 \pm 20\text{‰}$  et  $+3$  à  $12\text{‰}$ , respectivement). Ils démontrent donc que la richesse en eau des magmas de l'Etna ne peut provenir d'un simple apport en fluides aqueux dérivés de la subduction ionienne. De même, le rapport isotopique du soufre ne consent qu'une contribution faible ou limitée de sulfate d'origine marine via ce processus. Ces deux marqueurs isotopiques, en accord notamment avec des rapports  $H_2O/Nb$  et  $H_2O/Y$  relativement bas dans le magma, suggèrent plutôt une source mantellique de type OIB, reconnue à plus vaste échelle sous l'Europe méridionale et occidentale.

## 3. Dynamique d'ascension, dégazage et éruption des magmas

Les concentrations en  $CO_2$  et  $H_2O$  dans les inclusions vitreuses représentatives des magmas basaltiques à trachybasaltiques produits lors des éruptions latérales de 2001 et 2002 nous a permis de reconstituer leur parcours de décompression et différenciation. En premier lieu, on met en évidence une remontée rapide, en système fermé, du magma basaltique primitif depuis des profondeurs  $\geq 10$  km sous le volcan, en présence d'une importante phase gazeuse déjà exsolvée ( $1,5\%$ ). Ce magma a fait violemment éruption (fontaines de lave) au début de la séquence en 2002. Deuxièmement, on voit qu'un volume plus important de ce même magma –qui constitue le gros des laves émises au cours de ces éruptions – a eu le temps de se différencier légèrement lors d'un stockage temporaire à des pressions de  $170\text{--}220$  MPa, soit  $5 \pm 1$  km sous le volcan. Bien que riche en soufre ( $0,32\%$ ) et en chlore ( $0,16\%$ ) et identique par ses rapports  $S/Cl$  et  $Cl/F$  au basalte parent, ce magma trachybasaltique a été appauvri en eau ( $2,2\text{--}2,7\%$ ) en se rééquilibrant avec une phase gazeuse d'origine profonde riche en  $CO_2$ . Les flux de  $CO_2$  élevés à l'Etna suggèrent qu'il s'agit là d'un processus important dans le fonctionnement du volcan. Plus généralement, l'influence de flux gazeux persistants, riches en  $CO_2$ , sur les teneurs en eau des magmas, est probablement à considérer dans le cas des volcans basaltiques, voire même rhyolitiques [Rust et al., 2004].

Enfin, en dépit des incertitudes sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les basaltes riches en eau, tels ceux de l'Etna, les niveaux préférentiels de stockage et cristallisation du magma basaltique que nous déduisons des pressions de piégeage des inclusions correspondent non seulement aux discontinuités géologiques du substratum sédimentaire du volcan, mais sont aussi en bon accord avec les données sismiques (Figure A).



**Figure A.** Représentation schématique du système d'alimentation de l'Etna et des zones de stockage préférentiel du magma [Spilliaert et al., in press]. Sont également représentés (i) l'activité microsismique pré-éruptive (contours blancs ; [Gambino et al., 2004]), (ii) la sismicité syn-éruptive (ronds gris ; [Neri et al., 2005]) liée à la propagation d'un dyke N-S sur le flanc nord, et (iii) les différents niveaux stratigraphiques du substratum sédimentaire, ainsi que le corps plutonique s'étendant entre 18 à 0 km sous le volcan (zone marbrée ; [Hirn et al., 1991 ; Chiarabba et al., 2004 et références associées]). On notera la remarquable correspondance entre la localisation des zones séparant les volumes sismogéniques activés dans les mois précédant l'éruption et les profondeurs de stockage magmatique déduites de nos données sur les inclusions vitreuses.

#### 4. Modélisation du dégazage de S-Cl-F en fonction de la dynamique éruptive

L'évolution des rapports S/Cl et Cl/F dans le magma et dans la phase gazeuse en fonction de la pression, modélisée ici pour la première fois, nous permet de préciser les pressions

d'exsolution initiale de ces trois éléments volatils, et de caractériser la dynamique du dégazage en relation avec les styles éruptifs. On démontre que :

- L'exsolution du soufre ne commence à devenir significative qu'à partir de ~135 MPa, et celle du chlore à partir de 100 MPa.
- Tant S que Cl sont affectés par un second stade de dégazage, superficiel ( $\leq 20$  MPa), dont l'efficacité est fortement contrôlée par la dynamique de remontée du magma. Cette seconde phase conduit à un taux de dégazage final  $>95\%$  pour le soufre, mais inférieur et beaucoup plus variable (20 à 55%) pour le chlore.
- L'exsolution du fluor ne commence qu'à très basse pression (~10 MPa) et son taux final de dégazage n'est que de l'ordre de 15%.

L'évolution du rapport S/Cl dans la phase gazeuse (Figure B), montre des différences significatives entre (i) les éruptions latérales du type 2001-2002, provoquées par la remontée « directe » du magma primitif par des dykes indépendants des conduits centraux du volcan, et (ii) les éruptions sommitales liées aux conduits centraux, qui impliquent un magma partiellement dégazé et généralement saturé vis à vis du globule de sulfure. Dans toutes les situations modélisées, un pur dégazage magmatique en système ouvert depuis la profondeur produit des rapports S/Cl très bas (~0,1), incompatibles avec les valeurs communément mesurées dans les émissions gazeuses (panache, gaz magmatiques). On en conclue donc que l'ascension et le dégazage des magmas étudiés en 2000-2002 se sont effectués de façon prédominante en système fermé, sauf cas particulier.

La prévalence de conditions en système fermé est particulièrement claire lors des éruptions latérales. Indiquée par l'évolution des teneurs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  des inclusions, elle est confirmée par trois observations principales:

- a) La cohérence entre les rapports molaires S/Cl calculés dans la phase gazeuse finale et les rapports effectivement mesurés par télédétection dans les gaz émis au cours des éruptions de 2001 et 2002. Le soufre étant dégazé en quasi-totalité, la valeur finale du rapport S/Cl dépend directement du taux de dégazage en chlore. La valeur de 5,4, obtenue pour un taux de perte en Cl de seulement 35%, coïncide bien avec le rapport S/Cl moyen mesuré pendant l'éruption de 2002. La valeur de 3,7 résultant du taux de dégazage maximal du chlore (55%), correspond spécifiquement au rapport S/Cl mesuré lors des fontaines de laves les plus énergétiques, tant en 2001 qu'en 2002. Ce taux de dégazage accru de Cl s'explique par l'intense fragmentation syn-

éruptive du magma, plus prononcée encore dans l'enveloppe superficielle d'une fontaine (cendres) – ciblée par les mesures spectroscopiques - que dans sa partie centrale.

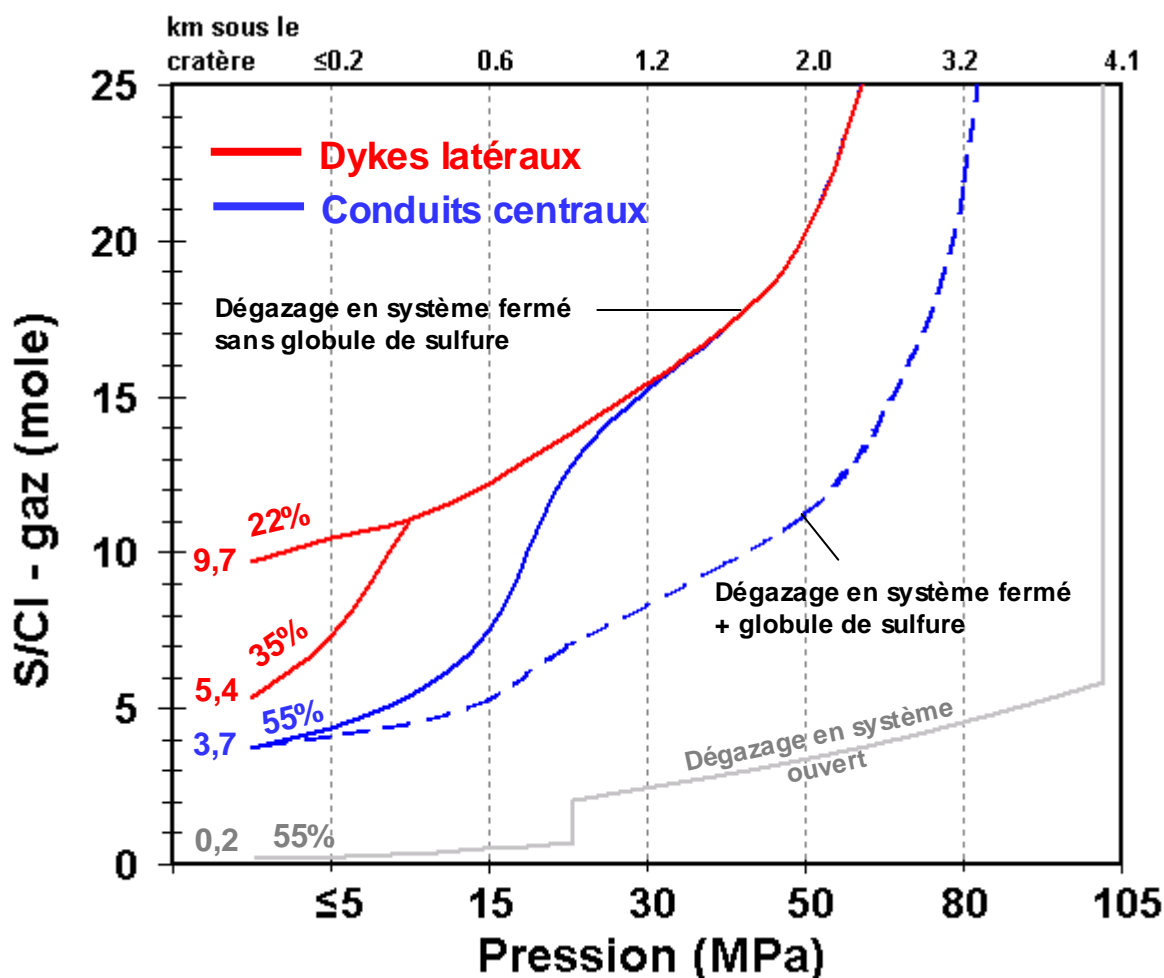
b) le bon accord entre les rapports molaires Cl/F ( $\sim 2$ ) et S/F ( $\sim 15$ ) calculés par le modèle et ceux mesurés par télédétection.

c) enfin, la bonne concordance entre la quantité totale de  $\text{SO}_2$  ( $\sim 7 \times 10^8$  kg) potentiellement émise par les volumes de magma extrudés en 2002 et celle effectivement mesurée par COSPEC.

Au contraire, toute ségrégation de la phase gazeuse en profondeur se traduit, dans la phase gazeuse finale, par des rapports S/Cl et Cl/F nettement plus élevés que les valeurs indiquées ci-dessus pour le système fermé. Notre modélisation permet ainsi d'expliquer les rapports anormalement élevés qui ont été mesurés par spectroscopie OP-FTIR dans les émissions gazeuse lors d'évènements particuliers. On en donne deux illustrations :

- La croissance du rapport S/Cl de 5 à 19 mesurée dans les émissions éruptives entre le 21 et 24 novembre 2002. D'après notre modèle, une telle évolution implique une ségrégation de plus en plus profonde des bulles de gaz, jusqu'à environ 2 km sous les bouches éruptives quand la valeur maximale est atteinte;
- Le rapport S/Cl de 10 mesuré dans la fontaine de lave du 14 juin 2000 au cratère Sud-Est. Cette valeur implique un transfert différentiel de gaz depuis une profondeur d'environ 1,8 km sous le cratère ( $\sim 45$  MPa), en accord avec le mécanisme proposé par Allard et al., [2005] : l'accumulation cyclique d'une mousse de bulles de gaz à cette profondeur, qui marque probablement la base du conduit alimentant le SEC.

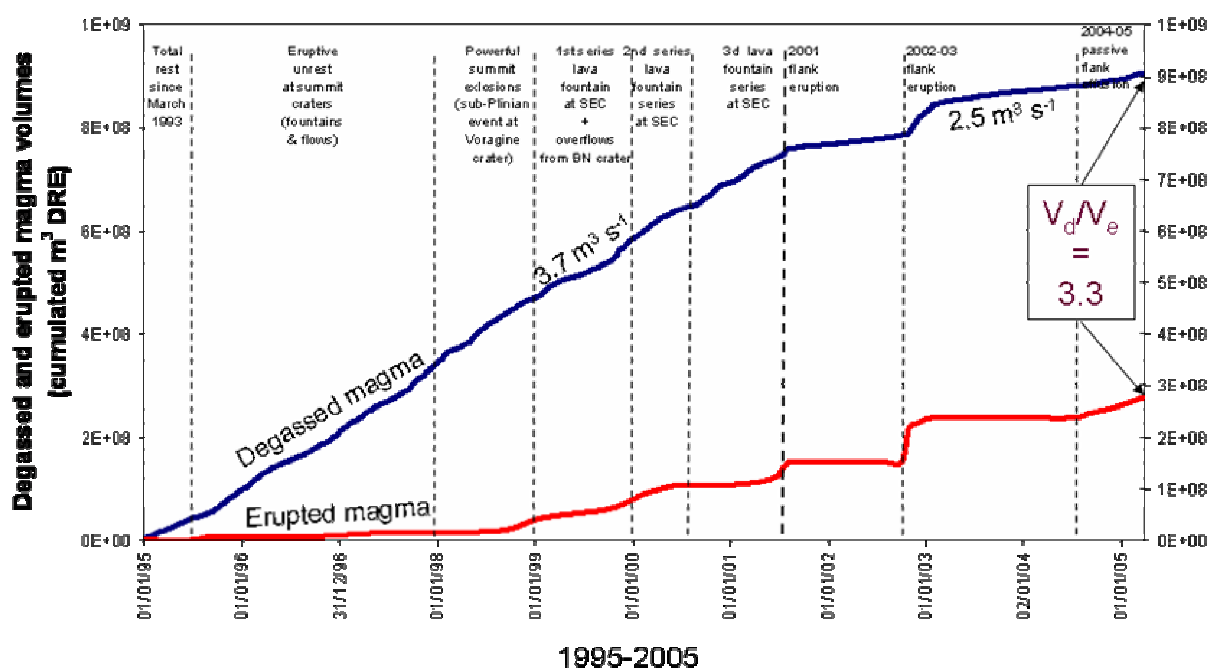
Ainsi, notre modélisation apporte des critères permettant de discriminer les deux mécanismes proposés pour la genèse des fontaines de lave : le rapport S/Cl dans les gaz, ainsi que la nature des produits solides émis, différent en effet selon que l'on a affaire (i) à une fontaine purement contrôlée par la vitesse de remontée du magma [e.g. Wilson and Head; 1981; Parfitt and Wilson, 1995], comme lors des éruptions de 2001 et 2002, ou (ii) à une fontaine déclenchées par accumulation de bulles en profondeur [e.g. Jaupart and Vergnolle, 1988 ; Vergnolle and Jaupart, 1990; Philips and Wood, 1998], telle celle du 14 juin 2000.



**Figure B.** Diagramme synthétique montrant l'évolution calculée du rapport molaire S/Cl dans les émissions gazeuses de l'Etna en fonction de la pression de séparation gaz/magma. La modélisation est contrainte par les données sur les inclusions vitreuses (Chap. IV). Les courbes rouges et bleues décrivent une remontée du magma en système fermé au cours, respectivement, des éruptions latérales (dykes) et sommitales (conduits centraux). La courbe bleue en pointillés représente l'évolution en système fermé du magma temporairement saturé en soufre (globule de sulfure immiscible) dans les conduits centraux. La courbe grise est calculée pour un dégazage du magma en système ouvert. Les pourcentages et les chiffres représentent respectivement le taux de perte totale en chlore au moment de l'éruption et la valeur du rapport S/Cl si la séparation gaz/magma intervient à la surface (« bulk degassing »).

### 5. Bilans et mécanismes du dégazage persistant

Connaissant la fraction massique de soufre dégazée du magma (>95%), on peut évaluer les volumes de magma qui dégazent et alimentent les flux mesurés de SO<sub>2</sub> (ex. : Allard, 1997). Les données pour la décennie 1995-2005 indiquent un rapport de 3,3 entre le volume cumulé de magma dégazé et le volume cumulé de magma extrudé (Figure C). En d'autres termes, seulement un tiers du magma dégazé au cours de cette période a fait éruption. Ceci implique un dégazage de soufre largement excédentaire et, donc, un transfert gazeux différentiel au travers des conduits centraux entre les éruptions (un dégazage en système fermé dominant lors de celles-ci). Or, notre modélisation montre que le rapport S/Cl moyen (1,5-3) des émissions sommitales persistantes de l'Etna, mesuré par spectroscopie OP-FTIR, ne peut pas être produit, ni maintenu par un pur dégazage en système ouvert.



**Figure C.** Volumes cumulés de magma dégazé (Vd) et érupté (Ve) entre 1995 et 2005. La courbe donnant Vd a été calculée à partir des flux de SO<sub>2</sub> émis durant cette période (Figure I-12 dans le Chapitre I) et de la fraction massique de soufre dégazée du magma, peu différente de sa concentration initiale : 0,32 %pds (chapitres III et IV). Les volumes de magma extrudés sont tirés de [Behncke and Neri, 2003] pour la période 1995-2003 et du site web de l'INGV pour la période 2003-2005. Le rapport cumulé Vd/Ve de 3,3 en 2005 démontre un large dégazage excédentaire de SO<sub>2</sub>, en dépit de la diminution du taux moyen de dégazage magmatique (2,5 m³.s<sup>-1</sup>) entre mi-2001 et 2005, comparé à la période précédente (3,7 m³.s<sup>-1</sup>) [Allard et al., 2005 soumis].

Cette apparente contradiction a une signification importante sur le fonctionnement du volcan à long terme. Deux mécanismes pourraient l'expliquer:

a) Soit, une convection efficace du magma dans les conduits, lui permettant de monter avec ses bulles (système fermé) jusqu'à faible profondeur, avant que les bulles ne s'en séparent pour alimenter le flux gazeux. Ce mécanisme implique aussi un recyclage convectif, gravitationnel, du magma dégazé plus dense, pour maintenir le flux gazeux [Allard, 1997].

b) Soit, un transfert gazeux différentiel au travers de la colonne magmatique, favorisé par coalescence et inter-connection des bulles entre elles, créant ainsi une perméabilité du magma [Klug and Cashman, 1996 ; Blower, 2001 ; Melnik et al., 2005 ; Sahagian, 2005 pour revue]. Cette perméabilité peut être atteinte pour une porosité (pourcentage volumique de bulles) de 30% [Blower, 2001] à 40% [Burgisser and Gardner, 2004]. Dans le cas de l'Etna, nos calculs montrent que le magma peut coexister avec une proportion volumique de gaz qui augmente de  $<0,20$  à 300 MPa à  $\sim 0,77$  à 10 MPa (Figure D).

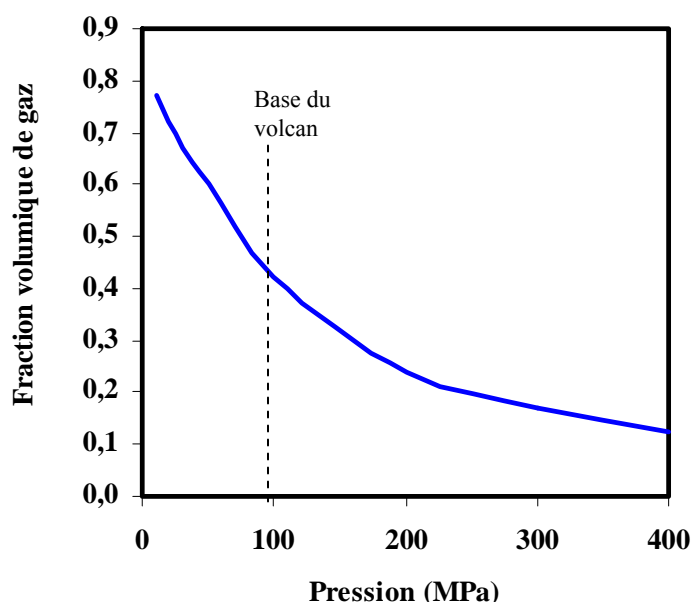


Figure D. Evolution de la fraction volumique de gaz ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) dans le magma basaltique de l'Etna au cours de sa décompression entre 400 MPa et la surface ( $T$  diminue de 1140 à 1100°C), calculée pour des teneurs initiales mesurées de 3,4% d'eau et 0,3%  $\text{CO}_2$  en équilibre avec 1,5% de phase gazeuse exsolvée (tous % en poids).

A la base du volcan (100 MPa), la fraction volumique de gaz pourrait atteindre  $\sim 40\%$ , et donc favoriser une perméabilité du magma, apte à rendre compte d'un flux gazeux excédentaire à la surface. Cependant, notre modèle montre qu'un transfert gazeux différentiel depuis une telle profondeur se traduirait en surface par des rapports S/Cl très élevés (Fig. B), bien supérieurs au rapport moyen dans le panache sommital. La valeur exacte du rapport S/Cl créé par ce mécanisme peut toutefois dépendre (i) de la capacité des bulles à se ré-équilibrer avec le magma

au cours de leur ascension, (ii) de leur mélange (coalescence) possible avec des bulles d'origine plus superficielle, et (iii) d'une diffusion facilitée de Cl dans le gaz en système ouvert [Gardner et al., 2005]. Le dégazage en déséquilibre et le rôle de la perméabilité d'un système basaltique sur la composition des émissions gazeuses en surface est une question ouverte, encore en débat, mais qui pourrait offrir une alternative aux modèles convectifs pour expliquer les flux gazeux excédentaires observés sur de nombreux volcans, même si ces deux mécanismes ne s'excluent pas l'un l'autre.

### **Perspectives :**

Les résultats obtenus lors de cette étude ouvrent des perspectives de recherche pour une compréhension encore plus approfondie des processus de dégazage des magmas basaltiques, notamment des basaltes alcalins riches en éléments volatils comme ceux de l'Etna. Plus généralement, ils mettent en évidence la nécessité d'études futures sur les points suivants :

- les profondeurs d'exsolution des espèces soufrées et halogénées dans les magmas riches en eau et oxydés, notamment des magmas d'arc;
- l'influence des flux de CO<sub>2</sub> profonds sur la teneur en eau des magmas ;
- les mécanismes à l'origine des fontaines de lave.

De plus, ils soulignent la nécessité d'approches méthodologiques nouvelles :

- Développer l'analyse du carbone à faible teneur, afin de mieux tracer l'évolution très superficielle des dégazages magmatiques, en particulier les effets possibles de sursaturation en gaz ;
- Développer les études expérimentales sur la solubilité du dioxyde de carbone dans les magmas basaltiques riches en eau ;
- Développer l'analyse isotopique des inclusions vitreuses, en ce qui concerne l'eau, le soufre mais aussi le carbone ;



- Coupler plus systématiquement l'étude des produits solides et gazeux pour mieux comprendre les processus de dégazage magmatique, notamment grâce aux potentialités offertes par la spectroscopie OP-FTIR ;
- Coupler l'étude des constituants volatils et des éléments en traces afin d'évaluer, par exemple, le comportement et la production des métaux et des métalloïdes dans la phase gazeuse et les émissions particulières en fonction des mécanismes de dégazage et des styles éruptifs.

# Références bibliographiques



## A

- Acocella, V., Bencke, B., Neri, M., and D'Amico, S., 2003, Link between major flank slip and eruptions at Mt Etna (Italy): *Geophys. Res. Lett.*, v. 30, p. 2286.
- Acocella, V., and Neri, M., 2003, What makes flanks eruptions? The 2001 Etna eruption and its possible triggering mechanisms: *Bull. Volcanol.*, v. 65, p. 517-529.
- Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Giammanco, S., Parello, F., and Valenza, M., 2004, Magmatic Gas Leakage at Mount Etna (Sicily, Italy): Relationships with the Volcano-Tectonic Structures, the Hydrological Pattern and the Eruptive Activity, *in* Calvari, Bonaccorso, Coltelli, Negro, D., and Falsaperla, eds., *Mt. Etna: volcano Laboratory*, AGU Geophysical Monograph Series, p. 1-24.
- Aiuppa, A., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Paonita, A., and Valenza, M., 2004, Plume chemistry provides insights into mechanisms of sulfur and halogen degassing in basaltic volcanoes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 222, p. 469-483.
- Aiuppa, A., Federico, C., Paonita, A., Pecoraino, G., and Valenza, M., 2002, S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: The 2001 eruption of Mount Etna: *Geophys. Res. Lett.*, v. 29, p. 1559.
- Albarède, F., 1992, How deep do common basaltic magma form and differentiate: *J. Geophys. Res.*, v. 97, p. 10997-11009.
- Allard, P., 1978, Composition isotopique et origine des constituants majeurs des gaz volcaniques, Thèse d'université, Paris VII, 214 p.
- , 1983, The origin of hydrogen, carbon, sulfur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry, *in* Tazieff, H., and Sabroux, J. C., eds., *Forecasting volcanic events*, Amsterdam, Elsevier, p. 337-386.
- , 1986, Géochimie Isotopique et Origine de l'eau, du Carbone et du Soufre dans les Gaz Volcaniques: Zones de Rift, Marges Continentales et Arcs Insulaires, Thèse d'Etat, Université Paris VII, 290 p.
- , 1997, Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna: *Geophys. Res. Lett.*, v. 24, p. 2219-2222.
- , 1999, Mitigation of Volcanic Risks by Remote Sensing: plume sampling and validation: MVRRS CEE Research Contract, ENV4-CT96-0288, Final Report, 55 p.
- , 2003, Geochemistry of Arc Volcanic Gas Emissions: IUGG Assembly, Sapporo, Japan, 1-11 July 2003, Union Symposium 2 (invited talk).
- , 2004, Stromboli: an erupting system powered by steady and catastrophic gas transfer: The Stromboli 2003 eruption, INGV special meeting, Catane, 20-21 May 2004.

- Allard P., Alparone S., Amore M., Bruno N., Brusca L., Burton M., Caltabiano T., Mattia M., Mure F., Privitera E., Romano R., Rossi M., Sgroi T. and Villari L., 2001, Short-term variations in magma dynamics at Mount Etna detected by combined geochemical and geophysical monitoring (August-November 2000): *European Geophys. Society Assembly*, Nice, mars 2001.
- Allard, P., Alparone, S., Andronico, D., Burton, M., Lodato, L., Mure, F., and Zgroi, T., 2003, Source process of cyclic fire fountaining at Mount Etna in 2000: a multidisciplinary study of the June 14 (63rd) event: *Geophys. Res. Abstr.*, v. 5, p. 13079.
- Allard, P., and Burton, M., 2004, High resolution FTIR sensing of magmatic gas composition during explosive eruption of primitive Etna basalt: *European Geosciences Union Assembly*, Nice, April 2004, EGU04-A-06493.
- Allard, P., Burton, M., Bruno, N., Caltabiano, T., Condarelli, D., Longo, V., and Mure, F., 2001, Remote sensing gas measurements during Etna's July-August 2001 eruption: *Assemblea GNV 9-11*, Rome, October 2001.
- Allard P., Burton M. and Muré F., 2004, Chemical composition of the magmatic gas phase powering lava fountains on Mount Etna: *IAVCEI Gen. Assembly*, Pucon, Chili, Novembre 2004, Proceedings.
- Allard, P., Burton, M., and Muré, F., 2005, Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas: *Nature*, v. 433, p. 407-410.
- Allard, P., Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Le Bronec, J. C., Morel, P., Maurenas, J. M., Robe, M. C., Faivre-Pierret, R., Sabroux, J. C., and Zettwoog, P., 1991, Eruptive and diffuse emissions of carbon dioxide from Etna volcano: *Nature*, v. 351, p. 387-391.
- Allard, P., Carbonnelle, J., Métrich, N., Loyer, H., and Zettwoog, P., 1994, Sulphur output and magma degassing budget of Stromboli volcano: *Nature*, v. 368, p. 326-330.
- Allard, P., Jean-Baptiste, P., D'Alessandro, W., Parello, F., Parisi, B., and Flehoc, C., 1997, Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 148, p. 501-516.
- Allard P., Shinohara H. and Wallace P., 2001, Magma degassing through volcanoes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, special volume, vol. 108, 303 p.
- Aloisi, M., Bonaccorso, A., Gambino, S., Mattia, M., and Puglisi, G., 2003, Etna 2002 eruption imaged from continuous tilt and GPS data: *Geophys. Res. Lett.*, v. 30, p. 2214.
- Aloisi, M., Cocina, O., Neri, G., Orecchio, B., and Privitera, E., 2002, Seismic tomography of the crust underneath the Etna volcano, Sicily: *Phys. Earth Planet. Inter.*, v. 134, p. 139-155.
- Alparone, S., Andronico, D., Giammanco, S., and Lodato, L., 2004, A multidisciplinary approach to detect active pathways for magma migration and eruption at Mt. Etna (Sicily, Italy) before the 2001 and 2002–2003 eruptions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 136, p. 121-140.

- Alt, J. C., 1995, Sulfur isotopic profile through the oceanic crust: Sulfur mobility and seawater-crustal sulfur exchange during hydrothermal alteration: *Geology*, v. 23, p. 585-588.
- Alt, J. C., and Burdett, J. W., Sulfur in Pacific Deep sea sediments (Leg 129) and implications for cycling of sulfur in subduction zones, *in* Larson, R. L., and Lancelot, Y., eds., *Proc. ODP, Scientific Results*, College Station, TX (Ocean Drilling Program), p. 283-294.
- Alt, J. C., Shanks, W. C., and Jackson, M. C., 1993, Cycling of sulfur in subduction zones - the geochemistry of sulfur in the Mariana-island arc and back-arc trough: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 119, p. 477-494.
- Anderson, A. T., 1974, Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans: *Amer. Bull. Geol. Soc.*, v. 85, p. 1485-1492.
- , 1975, Some basaltic and andesitic gases: *Rev. Geophys. Space Phys.*, v. 13, p. 37-55.
- Anderson, A. T., and Brown, G. G., 1993, CO<sub>2</sub> contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions: *Amer. Mineral.*, v. 78, p. 794-803.
- Andres, R. J., and Kasgnoc, A. D., 1998, A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions: *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 25,251-25,262.
- Andres, R. J., Rose, W. I., Stoiber, R. E., Williams, S. N., Matias, O., and Morales, R., 1993, A summary of sulfur dioxide emission rate measurements from Guatemalan volcanoes: *Bull. Volcanol.*, v. 55, p. 379-388.
- Andronico, D., Branca, S., Calvari, S., Burton, M., Caltabiano, T., Corsaro, R. A., Del Carlo, P., Garfi, G., Lodato, L., Miraglia, L., Muré, F., Neri, M., Pecora, E., Pompilio, M., Salerno, G., and Spampinato, L., 2005, A multi-disciplinary study of the 2002-03 Etna eruption: insights into a complex plumbing system: *Bull. Volcanol.*, v. 67, p. 314-330.
- Andronico, D., Branca, S., Calvari, S., Garfi, G., and Lodato, L., 2001, Mapping the 2001 flank eruption at Mount Etna: *Proc. GNV annual meeting*, Rome (9-11 October), p. 239-240.
- Aoki, K., Ishikawa, K., and Kanisawa, S., 1981, Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic application: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 76, p. 53-59.
- Armienti, P., Clocchiatti, R., D'Orazio, M., Innocenti, F., Petrini, R., Pompilio, M., Tonarini, S., and Villari, L., 1994, The long-standing 1991-1993 Mount Etna eruption: petrography and geochemistry of lavas: *Acta Vulc.*, v. 4, p. 15-28.
- Armienti, P., Innocenti, F., Petrini, R., Pompilio, M., and Villari, L., 1989, Petrology and Sr-Nd isotope geochemistry of recent lavas from Mt Etna: bearing on the volcano feeding system: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 39, p. 315-327.
- Armienti, P., Tonarini, S., D'Orazio, M., and Innocenti, F., 2002, Genesis and evolution of Mt Etna alkaline lavas: petrological and Sr-Nd-B isotope constraints: *Per. Mineral.*, v. 73, p. 29-52.

Avram, M., and Mateescu, G. D., 1970, *Spectroscopie Infrarouge*: Paris, Dunod, 642 p.

## B

- Barberi, F., Civetta, L., Gasparini, P., Innocenti, F., Scandone, R., and Villari, L., 1974, Evolution of a section of the Africa- Europe plate boundary: paleomagnetic and volcanological evidence from Sicily: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 22, p. 123-132.
- Beccaluva, L., Rossi, P. L., Serri, G., and, 1982, Neogene to recent volcanism of the southern Tyrrhenian-Sicilian area: implications for the geodynamic evolution of the Calabrian arc *Earth Evolution: Science*, v. 3, p. 222-238.
- Behncke, B., and Neri, M., 2003, The July-August 2001 eruption of Mt Etna (Sicily): *Bull. Volcanol.*, v. 65, p. 461-476.
- Bertagnini, A., Métrich, N., Landi, P., and Rosi, M., 2003, Stromboli volcano (Aeolian Arcipelago, Italy): An open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano.: *J. Geophys. Res.*, v. 108, p. 2336.
- Bianchi, F., Carbone, S., Grasso, M., Invernizzi, G., Lentini, F., Longaretti, G., Merlini, S., and Mostardini, F., 1987, Sicilia orientale: profilo geologico Nebrodi-Iblei: *Mem. Soc. Geol. It.*, v. 38, p. 429-458.
- Blower, J., 2001, Factors controlling permeability-porosity relationships in magma: *Bull. Volcanol.*, v. 63, p. 497-504.
- Bonaccorso, A., 2001, Mt Etna volcano: modelling of ground deformation patterns of recent eruptions and considerations on the associated precursors: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 109, p. 99-108.
- Bonaccorso, A., Aloisi, M., and Mattia, M., 2002, Dike emplacement forerunning the Etna July 2001 eruption modelled through continuous tilt and GPS data: *Geophys. Res. Lett.*, v. 29, p. 13.
- Bonaccorso, A., and Davis, P. M., 2004, Modeling of ground deformation associated with recent lateral eruptions: mechanics of magma ascent and intermediate storage at Mt. Etna, *in* Calvari, B., Coltelli, Del Negro, Falsaperla, ed., *Mt. Etna: Volcano Laboratory*, AGU (Geophysical monograph series), p. 293-320.
- Borgia, A., Ferrari, L., and Pasquarè, G., 1992, Importance of gravitational spreading in the tectonic and volcanic evolution of Mt Etna: *Nature*, v. 357, p. 231-235.
- Botcharnikov, R., Freise, M., Holtz, F., and Berhens, H., in press, Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models: *Ann. Geophys.*
- Branca, S., 2003, Geological and geomorphologic evolution of the Etna volcano NE flank and relationships between lava flow invasions and erosional processes in the Alcantara Valley (Italy): *Geomorph.*, v. 53, p. 247-261.

- Branca, S., and Del Carlo, P., 2004, Eruption of Mt. Etna during the past 3,200 years: a revised compilation integrating the historical and stratigraphic records, *in* Calvari, B., Coltelli, Del Negro, Falsaperla, ed., Mt. Etna: Volcano Laboratory, AGU (Geophysical monograph series), p. 111-128.
- Bruno, N., Caltabiano, T., Giammanco, S., and Romano, R., 2001, Degassing of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at Mount Etna (Sicily) as indicator of pre-eruptive ascent and shallow emplacement of magma: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 110, p. 137-153.
- Bruno, N., Caltabiano, T., and Romano, R., 1999, SO<sub>2</sub> emissions at Mt. Etna with particular reference to the period 1993-1995: *Bull. Volcanol.*, v. 60, p. 405-411.
- Bureau, H., Métrich, N., Semet, M., and Staudacher, T., 1999, Fluid-magma decoupling in a hot spot volcano: *Geophys. Res. Lett.*, v. 26, p. 3501-3504.
- Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet, M., and Javoy, M., 1998, A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island): *Chem. Geol.*, v. 147, p. 115-130.
- Burgisser, A., and Gardner, J. E., Experimental constraints on degassing and permeability in volcanic conduit flow: *Bull. Volcanol.*, v. 64, p. 42-56.
- Burton, M., Allard, P. and Mure F., 2003, FTIR remote sensing of magmatic gas composition during nine lava fountaining paroxysms on Mt. Etna volcano in 2001: AGU-EGS-EUG Assembly, Nice, April 2003, EGU03-A-12296.
- Burton, M., Allard, P., Murè, F., and Oppenheimer, C., 2003, FTIR Remote Sensing of Fractional Magma Degassing at Mt. Etna, Sicily: Geological Society Special Publications, v. 213, p. 281-293.
- Burton, M., Mure, F., Sawyer, G., and Allard, P., 2004, FTIR measurements of the 2002/2003 flank eruption of Mt. Etna: EGU Assembly, Nice, April 2004, EGU04-A-12270.
- Byers, C. D., Garcia, M. O., and Muenow, D. W., 1985, Volatiles in basaltic glasses from the East Pacific rise at 21° N: implications for MORB sources and submarine lava flow morphology.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 79, p. 9-20.
- Byers, C. D., Muenow, D. W., and Garcia, M. O., 1983, Volatiles in basalts and andesites from Galapagos spreading center, 85° to 86°: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1551-1558.

## C

- Caltabiano, T., Burton, M., Giammanco, S., Allard, P., Bruno, N., Murè, F., and Romano, R., 2004, Volcanic Gas Emission From the Summit Craters and Flanks of Mt. Etna, 1987-2000, *in* Calvari, Bonaccorso, Coltelli, Negro, D., and Falsaperla, eds., Mt. Etna: Volcano Laboratory, AGU Geophysical monograph series, p. 111-128.
- Caltabiano, T., Romano, R., and Budetta, G., 1994, SO<sub>2</sub> flux measurements at Mount Etna, Sicily: *J. Geophys. Res.*, v. 99, p. 12,809-12,819.



- Caltabiano, T., Salerno, G. G., Bruno, N., and Longo, V., 2003, Mt. Etna SO<sub>2</sub> emissions during the 2002-2003 eruption: EGS-AGU-EUG Assembly, Nice, April 2003, EAE03-A-12044.
- Calvari, S., Groppelli, G., and Pasquarè, G., 1994, Preliminary geological data on the southwestern walls of Valle del Bove, Mt.Etna (Sicily): *Acta Vulcanol.*, v. 5, p. 15-30.
- Calvari, S., Neri, M., and Pinkerton, H., 2003, Effusion rate estimations during the 1999 summit eruption on Mount Etna, and growth of two distinct lava flow fields: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 119, p. 107-123.
- Caracausi, A., Italiano, F., Paonita, A., Rizzo, A., and Nuccio, P. M., 2003, Evidence of deep magma degassing and ascent by geochemistry of peripheral gas emissions at Mount Etna (Italy): Assessment of the magmatic reservoir pressure: *J. Geophys. Res.*, v. 108, p. 2463.
- Cardaci, C., Coviello, M., Lombardo, G., Patané, G., and Scarpa, R., 1993, Seismic tomography of Etna volcano: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 56, p. 357-368.
- Carroll, M. R., and Rutherford, M. J., 1987, The stability of igneous anhydrite: Experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 eruption of El Chichon trachyandesite and other evolved magmas: *J. Petrol.*, v. 28, p. 781-801.
- , 1988, Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation states: results from measured wavelength shifts of sulfur X-ray: *Amer. Mineral.*, v. 73, p. 845-849.
- Carroll, M. R., and Webster, J. D., 1994, Solubility of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas, *in* Carroll, M. R., and Holloway, J. R., eds., *Volatiles in magmas: Reviews in Mineralogy*, Washington, DC, Mineralogical Society of America, p. 231-279.
- Carter, S. R., and Civetta, L., 1977, Genetic implications of the isotope and trace element variations in the Eastern Sicilian Volcanics: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 36, p. 168-180.
- Cervantes, P., and Wallace, P. J., 2003, Role of H<sub>2</sub>O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico: *Geology*, v. 31, p. 235-238.
- Chaussidon, M., Albarède, F., and Sheppard, S. M. F., 1989, Sulphur isotop variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 92, p. 144-156.
- Chester, D. K., Duncan, A. M., Guest, J. E., and Kilburn, C. R. J., 1985, Mount Etna: the anatomy of a volcano: London, Chapman and Hall, 404 p.
- Chiarabba, C., Amato, A., Boschi, E., and Barberi, F., 2000, Recent seismicity and tomographic modeling of the Mt Etna plumbing system: *J. Geophys. Res.*, v. 105, p. 10,923-10,938.
- Chouet, B., Hamisevicz, N., and McGetchin, T. R., 1974, Photoballistics of volcanic jet activity at Stromboli, Italy: *J. Geophys. Res.*, v. 79, p. 4961-4976.

- Clocchiatti, R., 1975, Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz. Etude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques: Mem. Soc. Geol. Fr., v. 54.
- Clocchiatti, R., Condomines, M., Guénot, N., and Tanguy, J.-C., 2004, Magma changes at Mount Etna: the 2001 and 2002–2003 eruptions: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 226, p. 397-414.
- Clocchiatti, R., Gioncada, A., Mosbah, M., and Sbrana, A., 1994, Possible deep origin of sulfur output at Vulcano (Southern Italy) in the light of melt inclusions studies: *Acta Vulcanol.*, v. 5, p. 49-53.
- Clocchiatti, R., Havette, R., and Nativel., P., 1979, Relations pétrogénétiques entre les basaltes transitionnels et les océanites du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion, Océan Indien) à partir de la composition chimique des inclusions vitreuses des olivines et des spinelles: *Bulletin de Minéralogie*, v. 102, p. 511-525.
- Clocchiatti, R., Joron, J. L., and Treuil, M., 1988, The role of selective alkali contamination in the evolution of recent historic lavas of Mt. Etna: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 34, p. 241-249.
- Clocchiatti, R., and Massare, D., 1985, Experimental crystallisation growth in melt inclusions: the possibility and limitations of the method: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 89, p. 193-204.
- Clocchiatti, R., and Métrich, N., 1984, Témoignages de la contamination dans les produits des éruptions explosives des Mts. Silvestri (1892) et Mts. Rossi (1669) (Mt. Etna): *Bull. Volcanol.*, v. 47-4, p. 909-928.
- Clocchiatti, R., Schiano, P., Ottolini, L., and Bottazzi, P., 1998, Earlier alkaline and transitional magmatic pulsation of Mt Etna volcano: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 163, p. 399-407.
- Clocchiatti, R., Weisz, J., Mosbah, M., and Tanguy, J. C., 1992, Coexistence de "verres" alcalins et tholéitiques saturés en CO<sub>2</sub> dans les olivines des hyaloclastites d'Aci Castello (Etna, Sicile, Italie). Arguments en faveur d'un manteau anormal et d'un réservoir profond: *Acta Vulc.*, v. 2, p. 161-173.
- Coltelli, M., Garduno, V. H., Neri, M., Pasquarè, G., and Pompilio, M., 1994, Geology of northern wall of Valle del Bove, Etna (Sicily). *Acta Vulcanol.*, v. 5, p. 55-68.
- Condomines, M., Bouchez, R., Ma, J. L., Tanguy, J. C., Amossé, J., and Piboule, M., 1987, Short lived radioactive disequilibria and magma dynamics in Etna volcano: *Nature*, v. 325, p. 607-609.
- Condomines, M., Tanguy, J. C., and Michaud, V., 1995, Magma dynamics at Mt Etna: Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 132, p. 25-41.
- Continisio, R., Ferrucci, F., Gaudiosi, G., Lo Bascio, D., and Ventura, G., 1997, Malta escarpment and Mt. Etna: early stages of an asymmetric rifting process? Evidences from geophysical and geological data: *Acta Vulc.*, v. 9, p. 45-53.

- Corsaro, R. A., and Pompilio, M., 2004, Buoyancy-controlled eruption of magmas at Mt Etna: *Terra Nova*, v. 16, p. 16-22.
- , 2004, Dynamics of magmas at Mount Etna, *in* Calvari, B., Coltelli, Del Negro, Falsaperla, ed., *Mt. Etna: Volcano Laboratory*, AGU Geophysical monograph series, p. 91-110.
- , 2004, Magma dynamics in the shallow plumbing system of Mt. Etna as recorded by compositional variations in volcanics of recent summit activity (1995-1999): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 137, p. 57-71.
- Craig, H., and Lupton, J. E., 1976, Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 31, p. 369-385.

## D

- D'Alessandro, W., Giammanco, S., Parello, F., and Valenza, M., 1997, CO<sub>2</sub> output and  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  from Mount Etna as indicators of degassing of shallow asthenosphere: *Bull. Volcanol.*, v. 58, p. 455-458.
- Danyushevsky, L. V., McNeill, A. W., and Sobolev, A. V., 2002, Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications.: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 5-24.
- De Hoog, J. C. M., Mason, P. R. D., and van Bergen, M. J., 2002, Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung volcano, Indonesia: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 65, p. 129-146.
- De Hoog, J. C. M., Taylor, B. E., and Van Bergen, M. J., 2001, Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: implications for the sulfur cycle in subduction zones: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 189, p. 237-252.
- De Luca, G., Filippi, L., Patanè, G., Scarpa, R., and Vinciguerra, S., 1997, Three dimensional velocity structure and seismicity of Mt. Etna volcano, Italy: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 79.
- Del Carlo, P., and Pompilio, M., 2003, The relationship between volatile content and the eruptive style of basaltic magma: the Etna case: *Ann. Geophys.*, v. 47.
- Delaney, J. R., Muenow, D. W., and Graham, D. G., 1978, Abundance and distribution of water, carbon and sulfur in the glassy rims of submarine pillow basalts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 581-594.
- Deloule, E., France-Lanord, C., and Albarède, F., 1991, D/H analysis of mineral by ion probe, *in* Taylor, H. P., ed., *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*, *Geochem. Soc.*, p. 53-62.

- Devine, J. D., and Sigurdsson, H., 1995, Petrology and eruption styles of Kick'em-Jenny submarine volcano, Leiser Antilles island arc: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 69, p. 35-58.
- Dixon, J. E., 1997, Degassing of alkalic basalts: *Am. Mineral.*, v. 82, p. 368-378.
- Dixon, J. E., Clague, D. A., and Stolper, E. M., 1991, Degassing history of water, sulfur, and carbon in submarine lavas from Kilauea volcano, Hawaii: *J. Geology.*, v. 99, p. 371-394.
- Dixon, J. E., and Pan, V., 1995, Determination of the molar absorptivity of dissolved carbonate in basaltic glass: *Amer. Mineral.*, v. 80, p. 1339-1342.
- Dixon, J. E., and Stolper, E. M., 1995, An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids: Part II. Applications to degassing: *J. Petrol.*, v. 36, p. 1633-1646.
- Doglioni, C., Innocenti, F., and Mariotti, G., 2001, Why Mt Etna? *Terra Nova*, v. 13, p. 25-31.
- Dubosclard, G., Cordesses, R., Allard, P., Donnadieu, F., Hervier, C., Coltelli, M., Privitera, E., and Kornprobst, J., 2003, Doppler radar sounding of volcanic eruption dynamics at Mount Etna: *Bull. Volcanol.*, v. 66, p. 443-456.
- Dubosclard, G., Cordesses, R., Allard, P., Hervier, C., Coltelli, M., and Kornprobst, J., 1999, First testing of a volcano Doppler radar (Voldorad) at Mount Etna, Italy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 26, p. 3389-3392.

---

**E**

---

- Edmonds, M., Pyle, D., and Oppenheimer, C., 2002, HCl emissions at Soufrière Hills volcano, Montserrat, West Indies, during a second phase of dome building: November 1999 to October 2000: *Bull. Volcanol.*, v. 64, p. 21-30.
- Eichelberger, J. C., Carrigan, C. R., Westrich, H. R., and Price, R. H., 1986, Non-explosive silicic volcanism: *Nature*, v. 323, p. 598-602.

---

**F**

---

- Faure, F., and Schiano, P., 2005, Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 236, p. 882-898.
- Francis, P., Burton, M., and Oppenheimer, C., 1998, Remote measurements of volcanic gas compositions by solar occultation spectroscopy: *Nature*, v. 396, p. 567-570.
- Francis, P., Maciejewski, A., Chaffin, C., Oppenheimer, C., and Caltabiano, T., 1995, SO<sub>2</sub> and HCl ratios in the plumes of Mount Etna and Vulcano determined by Fourier transform spectroscopy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 22, p. 1717-1720.

- Frezzotti, M.-L., 1992, Magmatic immiscibility and fluid phase evolution in the Mt Genis granite (SE Sardinia): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 21-23.
- , 2001, Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: application to petrology: *Lithos*, v. 55, p. 273-299.
- Fritz, P., and Fontz, J. C., 1980, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, v. 1, 1-19 p.

## G

---

- Gaetani, G. A., and Watson, E. B., 2002, Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 25-41.
- Galle, B., Oppenheimer, C. M., Geyer, A., McGonigle, A., and Edmonds, M., 2003, A mini-DOAS spectrometer applied in remote sensing of volcanic SO<sub>2</sub> emissions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 119, p. 241-254.
- Gambino, S., Mostaccio, A., Patané, D., Scarfi, L., and Ursino, A., 2004, High precision locations of the microseismicity preceding the 2002-2003 Mt. Etna eruption: *Geophys. Res. Lett.*, v. 31, p. L18604.
- Garcia, M. O., Liu, N. W. K., and Muenow, D. W., 1979, Volatiles in submarine volcanic rocks from Mariana island arc and through: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 305-312.
- Gardner, J. E., Burgisser, A., Hort, M., and Rutherford, M., in press, Experimental and model constraints on degassing of magma during ascent and eruption: *Geol. Soc. Amer. Bull.*
- Gardner, J. E., Hilton, M., and Carroll, M. R., 1999, Experimental constraints on degassing of magma: isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 168, p. 201-218.
- Gauthier, P. J., and Le Cloarec, M.-F., 1998, Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 81, p. 311-326.
- Gerlach, T. M., 1986, Exsolution of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and S during eruptive episodes at Kilauea volcano, Hawaii: *J. Geophys. Res.*, v. 91, p. 177-185.
- , 1991, Present-day CO<sub>2</sub> emissions from volcanoes: *Transactions of the American Geophysical Union (EOS)*, v. 72, p. 249 and 254-255.
- Gerlach, T. M., and Graeber, E. J., 1985, Volatile budget of Kilauea volcano: *Nature*, v. 313, p. 273-277.
- Gerlach, T. M., McGee, K. A., Elias, T., Sutton, A. J., and Doukas, M. P., 2002, The carbon dioxide emission rate of Kilauea Volcano; implications for primary magma CO<sub>2</sub> content and summit reservoir dynamics: *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 2189.

- Ghiorso, M. S., and Sack, R. O., 1995, Chemical transfer in Magmatic Processes IV: Contrib. Mineral. Petrol., v. 119, p. 197-212.
- Giammanco, S., Gurrieri, S., and Valenza, M., 1995, CO<sub>2</sub> soil degassing on Mt. Etna (Sicily) during the period 1989-1993: discrimination between environmental and volcanic influences: Bull. Volcanol., v. 57, p. 52-60.
- Giammanco, S., Inguaggiato, S., and Valenza, M., 1998, Soil and fumarole gases of Mount Etna: geochemistry and relations with volcanic activity: J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 81, p. 297-310.
- Giberti, G., Jaupart, C., and Sartoris, G., 1992, Steady-state operation of Stromboli volcano, Italy: constraints on the feeding system: Bull. Volcanol., v. 54, p. 535-541.
- Giggenbach, W. F., 1992, Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin: Earth Planet. Sci. Lett., p. 495-510.
- , 1996, Chemical composition of volcanic gases, *in* Scarpa, R., and Tilling, R., eds., Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards, Berlin, Springer, p. 221-256.
- Gillot, P. Y., Kieffer, G., and Romano, R., 1994, The evolution of Mount Etna in the light of potassium-argon dating: Acta Vulcanol., v. 5, p. 81-87.
- Giordano, D., and Dingwell, D. B., 2003, Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions: Bull. Volcanol., v. 65, p. 8-14.
- Gresta, S., Peruzza, L., Slejko, D., and Distefano, G., 1998, Inferences on the main volcano-tectonic structures at Mt. Etna (Sicily) from a probabilistic seismological approach: J. Seismol., v. 2, p. 105-116.
- Grove, T. L., Baker, M., Price, R. C., Parman, S. W., Elkins-Tanton, L. T., Chatterjee, N., and Muentener, O., 2005, Magnesian andesite and dacite lavas from Mt. Shasta, northern California: products of fractional crystallization of H<sub>2</sub>O-rich mantle melts.: Contrib. Mineral. Petrol., v. 148, p. 542-565.
- Grove, T. L., Elkins, L. T., Parman, S. W., Chatterjee, N., Muentener, O., and Gaetani, G. A., 2003, Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends: Contrib. Mineral. Petrol., v. 145, p. 515-533.
- Guest, J. E., Chester, D. K., and Duncan, A. M., 1984, The Valle del Bove, Mount Etna: its origin and relation to the stratigraphy and structure of the volcano: J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 21, p. 1-23.
- Gvirtzamn, Z., and Nur, A., 1999, The formation of Mount Etna as a consequence of the slab rollback: Nature, v. 401, p. 782-785.

## H

- Hamilton, D. L., Burnham, C. W., and Osborn, E. F., 1964, The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization of mafic magmas: *J. Petrol.*, v. 5, p. 21-29.
- Haughton, D. R., Roeder, P. L., and Skinner, B. J., 1974, Solubility of sulfur in mafic magmas: *Economic Geology*, v. 69, p. 451-467.
- Haulet, R., Zettwoog, P., and Sabroux, J. C., 1977, Sulphur dioxide discharge from Mount Etna: *Nature*, v. 268, p. 715-717.
- Hauri, E., 2002, SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2. Isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 115-141.
- Hauri, E., Wang, J., Dixon, J. E., King, P. L., Mandeville, C., and Newman, S., 2002, SIMS analysis of volatiles in silicate glasses. 1. Calibration, matrix effects and comparison with FTIR: *Chem. Geol.*, v. 183, p. 99-114.
- Hirn, A., Nercessian, A., Sapin, M., Ferrucci, F., and Wittlinger, G., 1991, Seismic heterogeneity of Mt Etna: Structure and activity: *Geophys. Journ. Int.*, v. 105, p. 139-153.
- Hirn, A., Nicolich, R., Gallart, J., Laigle, M., Cernobori, L., and Group., E. S., 1997, Roots of Etna volcano in faults of great earthquakes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 148, p. 171-191.
- Hoernle, K., Zhang, Y. S., and Schmincke, H. U., 1995, Seismic and geochemical evidence for large-scale mantle upwelling beneath the eastern Atlantic and western and central Europe: *Nature*, v. 374, p. 34-39.
- Holloway, J., and Burnham, C., 1972, Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure: *J. Petrol.*, v. 13, p. 1-29.
- Holloway, J. R., 1976, Fluids in the evolution of granitic magma: consequence of finite CO<sub>2</sub> solubility: *Geological Society of American Bulletin*, v. 87, p. 1513-1518.
- Holloway, J. R., and Blank, J. G., 1994, Application of experimental results to C-O-H species in natural melts, in Carroll, M. R., and Holloway, J. R., eds., *Volatiles in magmas: Reviews in Mineralogy*, Blacksburg, Mineralogical Society of America, p. 187-230.
- Hoskin, P. W. O., 1999, SIMS determination of  $\mu\text{g.g}^{-1}$ -level fluorine in geological samples and its concentration in NIST SRM 610: *Geostand. Newsletter*, v. 23, p. 69-76.
- Houghton, B. F., Wilson, C. J. N., Del Carlo, P., Coltelli, M., Sable, J. E., and Carey, R., 2004, The influence of conduit processes on changes in style of basaltic Plinian eruptions: Tarawera 1886 and Etna 122 BC: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 137, p. 1-14.
- Huntingdon, A. T., 1973, The collection and analysis of volcanic gases from Mount Etna: *Philos. Trans. R. Soc. London*, v. 274, p. 119-128.



---

**I**

---

- INGV, 2001, Multidisciplinary approach yields insight into Mt Etna eruption: *Eos*, v. 82, p. 653-654.
- Ishikawa, K., Kanisawa, S., and Aoki, K., 1980, Content and behavior of fluorine in Japanese Quaternary volcanic rocks and petrogenetic application: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 8, p. 161-175.

---

**J**

---

- Jambon, A., 1994, Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements, *in* Carroll, M. R., and Holloway, J. R., eds., *Volatiles in magmas*: P.H. Ribbe, Blacksburg, Mineralogical Society of America, p. 479-509.
- Jarosewich, E., Nelen, J. A., and Norberg, J. A., 1979, Electron microprobe reference samples for mineral analysis: *Smithsonian Contributions to Earth Sciences*, v. 22, p. 68-72.
- Jaupart, C., 2000, Magma ascent at shallow levels, *in* Sigurdsson, H., ed., *Encyclopedia of volcanoes*, Academic press, p. 237-245.
- Jaupart, C., and Allegre, C. J., 1991, Gas content, eruption rate and instabilities of eruption regime in silicic volcanoes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 102, p. 413-429.
- Jaupart, C., and Vergnolle, S., 1988, Laboratory models of Hawaiian and Strombolian eruptions: *Nature*, v. 321, p. 58-60.
- , 1989, The generation and collapse of foam layer at the roof of a basaltic magma chamber: *J. Fluid Mech.*, v. 203, p. 347-380.
- Joron, J.-L., and Treuil, M., 1984, Etude géochimique et pétrogenèse des laves de l'Etna, Sicile, Italie: *Bull. Volcanol.*, v. 47-4, p. 1125-1144.
- Joron, J. L., and Clocchiatti, R., 2001, Rapport d'activité LPS.

---

**K**

---

- Katsura, T., and Nagashima, S., 1974, Solubility of sulfur in some magmas at 1 atmosphere: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 38, p. 517-531.
- Kazahaya, K., Shinohara, H., and Saito, G., 1994, Excessive degassing of Izu-Oshima volcano: magma convection in a conduit: *Bull. Volcanol.*, v. 56, p. 207-216.
- Khitrov, N. I., and Kadik, A. A., 1973, Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of the melting process: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 41, p. 205-215.



- King, P. L., and Holloway, J. R., 2002, CO<sub>2</sub> solubility and speciation in intermediate (andesitic) melts: the role of H<sub>2</sub>O and composition: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 1627-1640.
- Klug, C., and Cashman, K., 1996, Permeability development in vesiculating magmas - implications for fragmentation: *Bull. Volcanol.*, v. 58, p. 87-100.
- Kusakabe, M., Chiba, H., and Ohmoto, H., 1982, Stable isotope and fluid inclusion study of anhydrite from the East Pacific Rise at 21°N: *Geochem. J.*, v. 16, p. 89-95.
- Kusakabe, M., Shibata, T., Yamamoto, M., Mayeda, S., Kagami, H., Honma, H., Masuda, H., and Sakai, H., 1989, Petrology and isotope characteristics (H, O, S, Sr, and Nd) of basalts from Ocean Drilling Program Hole 504B, Leg 111, Costa Rica Rift, *in* Mazzullo, E. K., Becker, K., and Sakai, H., eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Ocean Drilling Program, College Station.*, p. 47-60.
- Kyser, T. K., and O'Neil, J. R., 1984, Hydrogen isotopes systematics of submarine basalts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2123-2133.
- Kyser, T. K., 1994, Stable isotope variations in the mantle, *in* Valley, J. W., Taylor, B. E., and O'Neil, J. R., eds., *Stable isotopes in high temperature geological processes*, p. 141-163.

## L

- La Delfa, S., Patanè, G., Clocchiatti, R., Joron, J-L. and J-C. Tanguy, 2001, The February 1999 fissure eruption of Mt Etna: inferred mechanism from seismological and geochemical data: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 105, p. 121-139.
- Laigle, M., Hirn, A., Sapin, M., Lepine, J.-C., Diaz, J., Gallart, J., and Nicolich, R., 2000, Mount Etna dense array local earthquake P and S tomography and implications for volcanic plumbing: *J. Geophys. Res.*, v. 105, p. 21633-21646.
- Lanzafame, G., Neri, M., Acocella, V., Billi, A., Funiciello, R., and Giordano, G., 2003, Structural features of the July-August 2001 Mount Etna eruption: evidence for a complex magma supply system: *Journal of the Geological Society, London*, v. 160, p. 531-544.
- Lentini, F., 1982, The geology of the Mt. Etna basement: *Mem. Soc. Geol. It.*, v. 23, p. 7-25.
- Liu, Y., Zhang, Y., and Behrens, H., 2005, Solubility of H<sub>2</sub>O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solubility in rhyolitic melts: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 143, p. 219-235.
- Lowenstern, J. B., 1995, Application of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles, *in* Thompson, J. F. H., ed., *Magmas, fluids and ore deposits*, p. 71-100.
- , 2003, Melt inclusions come of age: Volatiles, Volcanoes, and Sorby's Legacy, *in* De Vivo, B., and Bodnar, R. J., eds., *Melt Inclusions in Volcanic Systems: Methods, Applications and Problems. Developments in Volcanology 5*, Amsterdam, Elsevier Press, p. 1-22.

Lowenstern, J. B., Mahood, G. A., Rivers, M. L., and Sutton, S. R., 1991, Evidence of extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase: *Science*, v. 252, p. 1405-1409.

Luhr, J. F., 1990, Experimental phase relations of water and sulfur saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon volcano: *J. Petrol.*, v. 31, p. 1071-1114.

## M

Malinconico, L. L., 1979, Fluctuations in SO<sub>2</sub> emission during recent eruptions of Etna: *Nature*, v. 278, p. 43-45.

Mandeville, C., Sasaki, A., Saito, G., Faure, K., King, R., and Hauri, E., 1998, Open-system degassing of sulfur from Krakatau 1883 magma: *Earth Planet. Sci. Lett.*, p. 709-722.

Marianelli, P., Métrich, N., Santacroce, R., and Sbrana, A., 1995, Mafic magma batches at Vesuvius: a melt inclusion approach to the modalities of feeding stratovolcanoes: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 120, p. 159-169.

Marianelli, P., Métrich, N., and Sbrana, A., 1999, Shallow and deep reservoirs involved in magma supply of the 1944 eruption of Vesuvius: *Bull. Volcanol.*, v. 61, p. 48-63.

Marini, L., Chiappini, V., R., C., Cortecchi, G., Dinelli, E., Principe, C., and Ferrara, G., 1998, Effect of degassing on sulfur contents and  $\delta^{34}\text{S}$  values in Somma-Vesuvius magmas: *Bull. Volcanol.*, v. 60, p. 197-194.

Marty, B., Trull, T., Lussiez, P., Basile, I., and Tanguy, J. C., 1994, He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 126, p. 23-29.

Massol, H., and Jaupart, C., 1999, The generation of gas overpressure in volcanic eruptions: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 166, p. 57-70.

Mathez, E. A., 1976, Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glass: *J. Geophys. Res.*, v. 81, p. 4269-4276.

Mavrogenes, J. A., and O'Neill, H. C., 1999, The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 1173-1180.

Melnik, O., Barmin, A. A., and Sparks, R. S. J., 2005, Dynamics of magma flow inside volcanic conduits with bubble overpressure buildup and gas loss through permeable magma: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 143, p. 53-68.

Melnik, O., and Sparks, R. S. J., 1999, Non-linear dynamics of lava dome extrusion: *Nature*, v. 402, p. 37-41.

Métrich, N., 1990, Chlorine and fluorine in tholeiitic and alkaline lavas of Etna (Sicily): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 40, p. 133-148.

- Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D., and Burton, M., 2004, 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 228, p. 1-17.
- Métrich, N., Bertagnini, A., Landi, P., and Rosi, M., 2001, Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy): *J. Petrol.*, v. 42, p. 1471-1490.
- Métrich, N., Bonnin-Mosbah, M., Susini, J., Menez, B., and Galois, L., 2002, Presence of Sulphite (SIV) in Magmas: Implications for Volcanic Sulphur Emissions: *Geophys. Res. Lett.*, v. 29/11, p. 33-1-4.
- Métrich, N., and Clocchiatti, R., 1989, Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkaline magmas of Etna: *Bull. Volcanol.*, v. 51, p. 185-198.
- , 1996, Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 4151-4160.
- Métrich, N., Clocchiatti, R., Mosbah, M., and Chaussidon, M., 1993, The 1989-90 activity of Etna. Magma mingling and ascent of a H<sub>2</sub>O-Cl-S rich basalt. Evidence from the melt inclusions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 59, p. 131-144.
- Métrich, N., and Mosbah, M., 1988, Détermination des teneurs en carbone de quelques verres basaltiques: analyses par réactions nucléaires: *Bull. Volcanol.*, v. 111, p. 511-522.
- Métrich, N., and Rutherford, M. J., 1998, Low pressure crystallization paths of H<sub>2</sub>O-saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: Implications for open-system degassing volcanoes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 62, p. 1195-1205.
- Métrich, N., Schiano, P., Clocchiatti, R., and Maury, R., 1999, Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan island (Luzon volcanic arc, Philippines): *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 167, p. 1-14.
- Métrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P., and Devine, J. D., 1991, The 1783 Lakagigar eruption: geochemistry, CO<sub>2</sub> and S degassing: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 107, p. 435-447.
- Michael, P. J., and Schilling, J. G., 1989, Chlorine in mid-ocean ridge magmas: Evidence for assimilation of seawater-influenced components: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 3131-3143.
- Michaud, V., 1991, L'enrichissement sélectif en K, Rb et Cs des laves récentes de l'Etna: rôle des fluides du système phréatique dans l'interaction magma-encaissant sédimentaire et implications sur les dynamismes éruptifs: Unpub. PhD thesis, Univ. de Paris-sud, Orsay 554pp.
- Monaco, C., Catalano, S., Cocina, O., De Guidi, G., Ferlito, C., Gresta, S., Musumeci, C., and Tortorici, L., 2005, Tectonic control on the eruptive dynamics at Mt. Etna Volcano (Sicily) during the 2001 and 2002–2003 eruptions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 144, p. 211-233.

- Moore, G., Vennemann, T., and Carmichael, I. S. E., 1998, An empirical model for the solubility of H<sub>2</sub>O in magmas to 3 kilobars: *Amer. Mineral.*, v. 83, p. 36-42.
- Moore, J. G., and Fabbi, B. P., 1971, An estimate of the juvenile sulfur content of basalt: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 33, p. 118-127.
- Moore, J. G., and Schilling, J. G., 1973, Vesicles, water, and sulfur in Reykjanes Ridge basalts: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 41, p. 105-118.
- Moretti, R., 2001, Volatiles solubility with particular regard to sulphur species: theoretical aspects and application to etnean volcanics, PhD Thesis, Università di Pisa, Italy.
- Moretti, R., and Ontonello, G., 2005, Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 69, p. 801-823.
- Moretti, R., and Papale, P., 2004, On the oxidation state and volatile behavior in multi-component gas phase equilibria: *Chem. Geol.*, v. 213, p. 265-280.
- Mori, T., Notsu, K., Tohjima, Y., and Wakita, H., 1993, Remote detection of HCl and SO<sub>2</sub> in volcanic gas from Unzen volcano, Japan: *Geophys. Res. Lett.*, v. 20, p. 1355-1358.
- Mosbah, M., Métrich, N., and Massiot, P., 1991, PIGME fluorine determination using a nuclear microprobe with application to glass inclusions: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. B58, p. 227-231.
- Muenow, D. W., Graham, D. G., K., L. N. W., and Delaney, J. R., 1979, The abundance of volatiles in Hawaiian tholeiitic submarine basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 42, p. 71-76.
- Muenow, D. W., Perfit, M. R., and Aggrey, K. E., 1991, Abundances of volatiles and genetic relationships among submarine basalts from the Woodlark Basin, southwest Pacific: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 55, p. 2231-2239.
- Murru, M., Montuori, C., Wyss, M., and Privitera, E., 1999, The locations of magma chambers at Mt Etna, Italy, mapped by b-values: *Geophys. Res. Lett.*, v. 26, p. 2553-2556.

## N

---

- Neri, M., Acocella, V., and Behncke, B., 2004, The role of the Pernicana Fault System in the spreading of Mt. Etna (Italy) during the 2002-2003 eruption: *Bull. Volcanol.*, v. 66, p. 417-430.
- Neri, M., Acocella, V., Behncke, B., Maiolino, V., Ursino, A., and Velardita, R., 2005, Contrasting triggering mechanisms of the 2001 and 2002-2003 eruptions of Mount Etna (Italy): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 144, p. 235-255.
- Newman, S., and Lowenstern, J. B., 2002, V<sub>OLATILE</sub>C<sub>ALC</sub>: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic Excel: *Comput. Geosci.*, v. 28, p. 597-604.

Nilsson, K., and Peach, C. L., 1993, Sulfur speciation, oxidation state, and sulfur concentration in back arc magmas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 3807-3813.

---

**O**

---

O'Neill, H., and Mavrogenes, J. A., 2002, The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar: *J. Petrol.*, v. 43, p. 1049-1087.

Oppenheimer, C., 2003, Volcanic degassing, *in* Holland, H. D., and Turekian, K. K., eds., *The Crust*, p. 123-126.

---

**P**

---

Pan, V., Holloway, J. R., and Hervig, R. L., 1991, The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic melts: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 55, p. 1587-1595.

Papale, P., 1999, Modeling of the solubility of two-component H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluid in silicate liquids: *Amer. Mineral.*, v. 84, p. 477-492.

Parello, F., Allard, P., D'Alessandro, W., Federico, C., Jean-Baptiste, P., and Catani, O., 2000, Isotope geochemistry of Pantelleria volcanic fluids, Sicily Channel rift: a mantle volatile end-member for volcanism in southern Europe: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 180, p. 325-339.

Parfitt, E. A., 2004, A discussion of the mechanisms of explosive basaltic eruptions: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 134, p. 77-107.

Parfitt, E. A., and Wilson, L., 1995, Explosive volcanic eruptions - IX. The transition between Hawaiian-style lava fountaining and strombolian explosive activity: *Geophys. Journ. Int.*, v. 121, p. 226-232.

Patanè, D., 2003, Seismological constraints for the dike emplacement of July-August 2001 lateral eruption at Mt. Etna volcano, Italy: *Ann. Geophys.*, v. 46/4, p. 599-608.

Patanè, D., Chiarabba, C., Cocina, O., De Gori, P., Moretti, M., and Boschi, E., 2002, Tomographic images and 3D earthquake locations of the seismic swarm preceding the 2001 Mt. Etna eruption: Evidence for a dyke intrusion: *Geophysical Research Letters*, v. 29, p. 10.1029/2001GL014391.

Patanè, D., De Gori, P., Chiarabba, C., and Bonaccorso, A., 2003, Magma ascent and the pressurization of Mount Etna's volcanic system: *Science*, v. 299, p. 2061-2063.

Pennisi, M., and Le Cloarec, M.-F., 1998, Variations of Cl, F, and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995: *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 5061.

Philips, J. C., and Woods, A. W., 2001, Bubble plume generated during recharge of basaltic magma reservoirs: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 186, p. 297-309.

- Pichavant, M., Mysen, B. O., and Macdonald, R., 2002, Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in island arc settings: an experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 2193-2209.
- Pineau, F., and Javoy, M., 1983, Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 62, p. 239-257.
- Pineau, F., Semet, M., Grassineau, N., Okrugin, V. M., and Javoy, M., 1999, The genesis of stable isotope (O, H) record in arc magmas: the Kamtchatka's case: *Chem. Geol.*, v. 135, p. 93-124.
- Pineau, F., Shilobreeva, S., Kadik, A., and Javoy, M., 1998, Water solubility and D/H fractionation in the system basaltic andesite-H<sub>2</sub>O at 1250 and between 0.5 and 3 kbars: *Chem. Geol.*, v. 147, p. 173-184.
- Pompilio, M., and Rutherford, M., 2002, Conditions and magma dynamics of recent amphibole-bearing Etna basalt: *EOS Trans. AGU*, v. 83, p. V61-V1354.
- Poreda, R., 1985, Helium-3 and deuterium in back-arc basalts: Lau Basin and Mariana Through: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 73, p. 244-258.

## R

---

- Rapport Système Poseidon (Allard, P., Burton, M., Brusca, L. & Murè, F.), 2000, Geochemical Monitoring of Sicilian Volcanoes, *in* (Allard, P., Burton, M., Brusca, L. & Murè, F.), ed., Nicolosi, Italy.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., and Roux, J., 1996, Water and viscosity of andesite melts: *Chem. Geol.*, v. 128, p. 185-197.
- Ripepe, M., Coltelli, M., Privitera, S., Gresta, S., Moretti, M., and Piccinini, D., 2001, Seismic and infrasonic evidences for an impulsive source of the shallow volcanic tremor at Mount Etna, Italy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 28, p. 1071-1074.
- Rittmann, A., 1973, Structure and evolution of Mount Etna: *Philosophical Transactions of Royal Society*, v. A274, p. 5-16.
- Roedder, E., 1984, *Fluid Inclusions*, v. 12: Chelsea, Michigan, Mineralogical Society of America, 646 p.
- Roedder, E., and Emslie, R. F., 1970, Olivine-liquid equilibrium: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 29, p. 275-289.
- Roggensack, K., Hervig, R. L., McKnight, S. B., and Williams, S. N., 1997, Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: influence of volatiles on eruptive style: *Science*, v. 277, p. 1639-1642.
- Romano, R., 1982, Succession of the volcanic activity in the Etnean area: *Mem. Soc. Geol. It.*, v. 23, p. 27-48.

- Rose, W. I., Bluth, G. J. S., and Ernst, G. G. J., 2000, Integrating retrievals of volcanic cloud characteristics from satellite remote sensors - a summary: *Philosophical Transactions of Royal Society*, v. 358, p. 1585-1606.
- Rubey, W. W., 1951, Geologic history of sea water: *Geol. Soc. America Bul.*, v. 62, p. 1111-1147.
- Rust, A. C., Cashman, K. V., and Wallace, P. J., 2004, Magma degassing buffered by vapor flow through brecciated conduit margins: *Geology*, v. 32, p. 349-352.

## S

---

- Sahagian, D., 2005, Volcanic eruption mechanisms: Insights from intercomparison of models of conduit processes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 143, p. 1-15.
- Sakai, H., Casadevall, T. J., and Moore, J. G., 1982, Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea volcano, Hawaii: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 729-738.
- Sakai, H., Des Marais, D. J., Ueda, A., and Moore, J. G., 1984, Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean floor basalt: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2433-2441.
- Salerno, G., Caltabiano, T., Bruno, N., and Longo, V., 2003, Anomalous SO<sub>2</sub> emissions from Mt Etna between 2001 and 2002-2003 eruption: *Geophys. Res. Abstr.*, v. 5, p. A11953.
- Schiano, P., 2003, Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals: *Earth Science Reviews*, v. 63, p. 121-144.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., and Busà, T., 2001, Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source: *Nature*, v. 412, p. 900-904.
- Schilling, J. G., Bergeron, M. B., and Evans, R., 1980, Halogens in the mantle beneath the North Atlantic: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. A297, p. 147-178.
- Selvaggi, G., and Chiarabba, C., 1995, Seismicity and P-wave velocity image of the Southern Tyrrhenian subduction zone: *Geophys. Journ. Int.*, v. 121, p. 816-826.
- Sigvaldason, G. E., and Oskarsson, N., 1986, Fluorine in basalts from Iceland: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 94, p. 263-271.
- Sisson, T., and Bronto, S., 1998, Evidence of low pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Galunggung, Indonesia: *Nature*, v. 391, p. 883-886.
- Sisson, T. W., and Grove, T. L., 1993, Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low-MgO high-alumina basalts: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 113, p. 167-184.



- Slezin, Y. B., 2003, The mechanism of volcanic eruptions (a steady state approach): J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 122, p. 7- 50.
- Sobolev, A. V., 1996, Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information: Petrology, v. 4, p. 228-239.
- , 2002, Hunting for Earth's primary melts: Humboldt Kosmos, v. 79, p. 19-20.
- Sobolev, A. V., and Chaussidon, M., 1996, H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-oceanic ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle: Earth Planet. Sci. Lett., v. 137, p. 45-55.
- Sobolev, A. V., and Danyushevsky, L. V., 1994, Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas: J. Petrol., v. 35, p. 1183-1213.
- Sobolev, A. V., Kamenetsky, V. S., Métrich, N., Clocchiatti, R., Kononkova, N. N., Devirts, A. L., and Ustinov, V. I., 1990, Volatile regime and crystallization conditions in Etna hawaiite lavas: Geokhimiya, v. 9, p. 1277-1290.
- Sobolev, A. V., and Nikogosian, I. K., 1994, Petrology of long-lived mantle plume magmatism: Hawaii, Pacific and Reunion Island, Indian Ocean: Petrology, v. 2, p. 111-144.
- Sobolev, V. S., and Kostyuk, V. P., 1975, Magmatic crystallisation as based on the study of melt inclusions, "Nauka", Novosibirsk, 232 p.
- Sparks, R. S. J., 1978, The dynamics of bubble formation and growth in magmas: J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 3, p. 1-37.
- , 2003, Dynamics of Degassing, in Oppenheimer, C., Pyle, D. M., and Barclay, J., eds., Volcanic degassing, Geological Society, London Special Publication, p. 5-22.
- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N., and Sobolev, A. V., in press, Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy): J. Geophys. Res.
- Stasiuk, M. V., Barclay, J., Carroll, M. R., Jaupart, C., Ratte, J. C., Sparks, R. S. J., and Tait, S., 1996, Degassing during magma ascent in the Mule Creek vent (USA): Bull. Volcanol., v. 58, p. 117-130.
- Stevenson, D. S., and Blake, A., 1998, Modelling the dynamics and thermodynamics of volcanic degassing: Bull. Volcanol., v. 60, p. 307-317.
- , 1998, Modelling the dynamics and thermodynamics of volcanic degassing: Bull. Volcanol., v. 60, p. 307-317.
- Stoiber, R. E., Malinconico, L. L., and Williams, S. N., 1983, Use of the correlation spectrometer at volcanoes, Forecasting Volcanic Events, Norwell, Elsevier Sci., p. 425-444.



- Stoiber, R. E., Williams, S. N., and Huebert, B., 1987, Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 33, p. 1-8.
- Straub, S. M., and Layne, G. D., 2003, The systematics of chlorine, fluorine and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67, p. 4179-4203.
- Symonds, R. B., Rose, W. I., Bluth, G. J. S., and Gerlach, T. M., 1994, Volcanic gas studies: methods, results and applications, *in* Carroll, M. R., and Holloway, J. R., eds., *Volatiles in magma*, *Rev. Mineral*, p. 1-66.

## T

- Taddeucci, J., Pompilio, M., and Scarlato, P., 2004, Monitoring the explosive activity of the July-August 2001 eruption of Mt Etna (Italy) by ash characterization: *Geophys. Res. Lett.*, v. 29, p. 8.
- Tait, S., 1992, Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts: *Amer. Mineral.*, v. 77, p. 146-155.
- Tait, S., Jaupart, C., and Vergnolle, S., 1989, Pressure, gas content and eruption, periodicity in a shallow crystallising magma chamber: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 92, p. 107-123.
- Tanguy, J. C., and Clocchiatti, R., 1984, The Etnean lavas, 1977-1983: petrology and mineralogy: *Bull. Volcanol.*, v. 47-4, p. 879-894.
- Tanguy, J. C., Condomines, M., and Kieffer, G., 1997, Evolution of the Mount Etna magma: Constraints on the present feeding system and eruptive mechanism: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 75, p. 221-250.
- Tanguy, J. C., and Kieffer, G., 1976, The 1974 eruption of Mount Etna: *Bull. Volcanol.*, v. 40, p. 239-253.
- Taran, Y. A., Pokrovsky, B. G., and Volynets, O. N., 1997, Hydrogen isotopes in hornblendes and biotites from Quaternary volcanic rocks of Kamchatka-Kurile Arc: *Geochem. J.*, v. 31, p. 203-221.
- Taylor, H. P., and Sheppard, S. M. F., 1986, Igenous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics, *in* Valley, J. W., Taylor, H. P., and O'Neil, J. R., eds., *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, Wasington, Mineral. Soc. Am., p. 227-271.
- Thordarson, T., and Self, S., 1996, Pre-eruptive volatile content and degassing history of an evolving peralkaline volcano: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 74, p. 75-87.
- Thordarson, T., Self, S., Oskarsson, N., and Hulsechosch, T., 1996, Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD (Skaftar Fires) eruption in Iceland: *Bull. Volcanol.*, v. 58, p. 205-225.

- Tonarini, S., Armienti, P., D'Orazio, M., and Innocenti, F., 2001, Subduction-like fluids in the genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 192, p. 471-483.
- Tonarini, S., Armienti, P., D'Orazio, M., Innocenti, F., Pompilio, M., and Petrini, R., 1995, Geochemical and isotopic monitoring of Mt Etna 1989-1993 eruptive activity: bearing on the shallow feeding system: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 64, p. 95-115.
- Treuil, M., and Joron, J.-L., 1994, Etudes géochimiques des éléments en traces dans les laves émises au cours de l'éruption de l'Etna. Mise en évidence des contributions de la source, de la fusion partielle et des modalités de transfert des magmas: *Acta Vulcanol.*, v. 4, p. 29-45.
- Trouslard, P., 1995, PYROLE: Un logiciel au service des analyses par faisceau d'ions, CEA, p. 29.

## U

---

- Ueda, A., and Sakai, H., 1984, Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1837-1848.
- Unni, C. K., and Schilling, J. G., 1978, Cl and Br degassing by volcanism along the Reykjanes Ridge and Iceland: *Nature*, v. 272, p. 19-23.

## V

---

- Vergnionle, S., 1996, Bubble size distribution in magma chambers and dynamics of basaltic eruptions: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 140, p. 269-279.
- Vergnionle, S., and Brandeis, G., 1996, Strombolian explosions, part I: *J. Geophys. Res.*, v. 101, p. 20433-20447.
- Vergnionle, S., and Jaupart, C., 1990, Dynamics of degassing at Kilauea Volcano, Hawaii: *J. Geophys. Res.*, v. 95, p. 2793-2809.
- Villasenor, A., Benz, H. M., Filippi, L., De Luca, G., Scarpa, R., Patanè, G., and Vinciguerra, S., 1998, Three-dimensional *P*-wave velocity structure of Mt. Etna, Italy: *Geophys. Res. Lett.*, v. 25, p. 1975-1978.

## W

---

- Wallace, P., 2001, Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, special volume, v. 108, 85-106.
- , 2002, Major, trace, and volatile elements in submarine basaltic glasses from the Northern Kerguelen Plateau (Site 1140): Implications for shallow magmatic processes, source region compositions, and volatile release during plateau formation: *J. Petrol.*, v. 43, p. 1311-1326.

- , 2005, Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 140, p. 217-240.
- Wallace, P., and Anderson, J. R., 1998, Effects of eruption and lava drainback on the H<sub>2</sub>O contents of basaltic magmas at Kilauea volcano: *Bull. Volcanol.*, v. 59, p. 327-344.
- Wallace, P., and Carmichael, I. S. E., 1992, Sulfur in basaltic magmas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 1863-1874.
- Wallace, P. J., 1998, Water and partial melting in mantle plumes: inferences from the dissolved H<sub>2</sub>O concentrations of Hawaiian basaltic magmas: *Geophys. Res. Lett.*, v. 25, p. 3639-3642.
- Wallace, P. J., and Carmichael, I. S. E., 1994, S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK $\alpha$  X-ray wavelength shifts: *Amer. Mineral.*, v. 79, p. 161-167.
- Webster, J. D., Kinzler, R. J., and Mathez, E. A., 1999, Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implication for magmatic degassing: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 729-738.
- Wendlandt, R. F., 1982, Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures: *Amer. Mineral.*, v. 67, p. 877-885.
- Williams, S. N., 1983, Plinian airfall deposits of basaltic composition: *Geology*, v. 11, p. 211-214.
- Wilson, L., 1980, Relationships between pressure, volatile content and ejecta velocity in three types of volcanic explosion: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 8, p. 297-313.
- Wilson, L., and Head, J. W., 1981, Ascent and eruption of basaltic magma on the Earth and Moon: *J. Geophys. Res.*, v. 86, p. 2971-3001.
- Wyllie, P. J., and Huang, W. L., 1976, High CO<sub>2</sub> solubilities in mantle magmas: *Geology*, v. 4, p. 21-24.